

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 26

Contribution à l'étude
DE
l'absorption des rayons ultra-violet

PAR LES
GLUCOSIDES

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1931

PAR
L. PÉCHON
Pharmacien de 1^{re} Classe

Jury { MM. BOUGAULT, Président
» BRIDEL, Professeur
» FABRE, Agrégé

Imp. Laforest — L.-H. Duthoit, S^r, 71, Rue Frédéric-Petit
AMIENS 1931

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 26

Contribution à l'étude
DE
l'absorption des rayons ultra-violet
PAR LES
GLUCOSIDES

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1931

PAR
L. PÉCHON
Pharmacien de 1^{re} Classe

Jury { MM. BOUGAULT, Président
 » BRIDEL, Professeur
 » FABRE, Agrégé

Imp. Laforest — L.-H. Duthoit, S^r, 71, Rue Frédéric-Petit
AMIENS 1931

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, O I.
 PERROT, Assesseur, O. *, O I.
 G. DURSENT, Secrétaire, *, O I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, O I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, O I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, O I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, O I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, O I.	Pharmacie chimique.
GUERBET, *, O I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, O I.	Chimie analytique.
GORIS, *, O I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, O I.	Botanique générale.
TASSILLY, *, O I.	Physique.
DAMIENS, *, O I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, O I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, O I.	Hydrologie et Hygiène.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. LUTZ, *, O I. et LAUNOY, O. *, O I.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. A. VILLIERS, *, O I., GRIMBERT, *, O I. et DELÉPINE, O. *, O I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, O I.	Législation et Déntologie Pharmaceutiques
LUTZ, *, O I.	Cryptogamie.
LAUNOY, O. *, O I.	Pharmacodynamie.
FABRE, *, A.	Minéralogie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, O I.	MM. MASCRÉ, *, O I.	MM. BEDEL, O I.
PICON, O I.	FLEURY, O I.	RÉGNIER, O I.
FABRE, *, A	BACH, O I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, O I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FABRE, *, A, et RÉGNIER, O I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, O I.	Micrographie.
LEROUX, O I.	Physique.
DEVAL, O I.	Microbiologie.
DELABY, *, O I., PICON, O I., et FLEURY, O I.	

Agrégés, chargés des Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef: M. BEAULIEUX,



A M. le Professeur BOUGAULT

Professeur de Chimie Analytique à la Faculté
de Pharmacie de Paris,
Pharmacien en Chef de l'Hôpital de la Charité,
Chevalier de la Légion d'Honneur

Hommage respectueux.

A M. le Professeur BRIDEL

Professeur au Museum d'Histoire Naturelle,
Pharmacien en Chef de l'Hôpital Lariboisière,
Chevalier de la Légion d'Honneur

Témoignage de vive gratitude.

A M. le Professeur Agrégé FABRE

Professeur Agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien en Chef du Groupe Hospitalier
Necker-Enfants Malades

Avec toute ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Il y a quelques années déjà, M. le Professeur BRIDEL voulut bien m'accueillir dans son laboratoire et m'initier à ses travaux sur les **glucosides**. Un travail de M. ANDANT sur les spectres d'absorption des alcaloïdes avait par ailleurs retenu mon attention [1]. De là l'idée me vint d'un travail sur les spectres d'absorption des glucosides. M. le Professeur BRIDEL m'encouragea dans cette voie. Ces spectres ont été à ce jour peu étudiés.

Je me suis donc demandé, étant donné un glucoside et son produit de dédoublement, quelles pouvaient être les relations entre les absorptions de ces deux composés.

Les travaux déjà effectués sur les sucres ont montré que leurs spectres n'avaient pas de bande. Il m'a paru intéressant de voir quels changements survenaient à la suite de l'adjonction à ces sucres d'une molécule complexe et d'examiner si les bandes des molécules subsistaient.

Il était aussi possible de rechercher, par cette méthode très sensible, ce que provoquait l'hydrolyse des glucosides, c'est-à-dire, d'étudier leur dédoublement au point de vue spectrographique.

Enfin, certains auteurs ont signalé les modifications produites par les irradiations ultra-violettes sur certains corps tant au point de vue physique que chimique, j'ai donc étudié ici les spectres d'absorption après ces irradiations.

Mon travail sera donc constitué de trois parties :

I. — Généralités sur l'absorption ultra-violette.

II. — Description des appareils utilisés et des méthodes employées.

III. — Résultats des recherches : données numériques, courbes, graphiques et reproductions de spectres originaux.

Monsieur le Professeur BOUGAULT a bien voulu me faire l'honneur d'accepter la Présidence du Jury de cette Thèse. Ses conseils éclairés et ses encouragements m'ont fait persévérer dans la tâche entreprise et m'ont permis de la mener à bien. Qu'il daigne accepter le témoignage de ma très respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur BRIDEL m'a manifesté depuis longtemps déjà sa grande bienveillance. Il a eu de plus l'obligeance de me donner à examiner des glucosides découverts au cours de ses travaux ou préparés par ses soins. J'ai été très sensible à cette marque de confiance qui m'a permis de doter ce sujet d'une originalité propre. Qu'il veuille bien agréer l'hommage de ma très profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur Agrégé FABRE voulut bien aussi s'intéresser à ce modeste travail. Il m'a fait bénéficier de sa grande expérience en la matière. Ses directives et ses avis autorisés m'ont été précieux. Qu'il soit très vivement et très sincèrement remercié.

PREMIÈRE PARTIE

Généralités sur l'absorption ultra-violette

1. — *Etude qualitative et quantitative de l'absorption.*

Grâce à la plaque photographique, il est possible d'étudier la région ultra-violette du spectre et l'absorption de ces radiations ultra-violettes.

Cette analyse spectrale permet de déterminer les limites des régions d'absorption d'une substance chimique pour une épaisseur ou une concentration connues. Elle permet aussi de déterminer le coefficient d'absorption défini par la loi de Lambert.

Dans le premier cas on peut examiner les limites des régions d'absorption et noter les longueurs d'onde des radiations absorbées. Si l'on fait cette détermination pour des épaisseurs variables, on voit qu'il sera possible de construire une courbe qui sera caractéristique du liquide étudié.

On a précisé de nombreuses méthodes de représentation graphique des absorptions: nous allons rapidement les indiquer.

Un moyen simple a été imaginé par Gladstone qui permet d'obtenir des courbes nettes et caractéristiques même dans le cas où les bandes d'absorption ont des bords diffus. Cet auteur place devant la fente du spectrographe un prisme creux

contenant la solution à examiner, de telle façon que les arêtes du prisme soient perpendiculaires à la fente.

Les rayons lumineux parallèles envoyés sur la fente doivent donc traverser des épaisseurs de liquide qui augmentent régulièrement depuis l'arête jusqu'à la base du prisme. Or observe alors un spectre qui a l'aspect d'une bande sillonnée de régions verticales dont la longueur et la largeur sont variables et qui se réunissent de façon différente en donnant in ensemble nettement caractéristique de la solution traversée par la lumière.

Déjà en 1868, Hartley indiquait une méthode plus sûre et dont les procédés employés actuellement sont très voisins. Sur une même plaque, on photographie les uns au-dessus des autres les spectres correspondant à des épaisseurs croissantes du corps absorbant, à une concentration fixe si on utilise une solution. En plaçant des cuves à faces parallèle sur le trajet des rayons incidents, on obtient des épaisseurs différentes. On fait ensuite un nouveau cliché sans corps absorbant, puis on compare les spectres obtenus et on note la position des raies affaiblies, effacées ou intactes pour chaque épaisseur de liquide. Il est alors possible d'établir une courbe caractéristique, les épaisseurs de liquide travers étant portées en ordonnées et les longueurs d'onde des radiations effacées ou non modifiées en abscisses.

Grâce à cette méthode, Hartley put étudier un grand nombre de corps liquides ou de solutions et notamment un certain nombre d'alcaloïdes. [25].

Il a établi, l'un des premiers, que, lorsque la constitution des corps étudiés est semblable, les courbes ont la même allure; au contraire, si les structures moléculaires de corps qui semblent homologues sont différents, les courbes d'absorption n'ont plus aucun caractère commun.

Ces études permettent d'établir les rapports constants qui existent entre les propriétés absorbantes des corps, leur constitution chimique et la présence de certains groupes fonctionnels et noyaux organiques.

Après lui, vers 1883, Lord Rayleigh conçut un procédé d'enregistrement plus exact en utilisant la propriété que possède l'absorption de croître en raison géométrique de l'épaisseur traversée quand celle-ci croît en progression arithmétique. On porte en abscisses les longueurs d'onde ou les fréquences correspondantes (inverses de la longueur d'onde) et en ordonnées les logarithmes des épaisseurs exprimées en millimètres. Les ordonnées sont ainsi proportionnelles à l'absorption.

Dans des travaux récents, de Laet [34] et Brustier [15] ont utilisé le procédé de Lord Rayleigh. Pour une intensité lumineuse donnée, les bandes d'absorption correspondant à une certaine épaisseur, sont limitées par deux radiations totalement absorbées. En abscisses, on porte les longueurs d'onde de ces radiations et en ordonnées les logarithmes des épaisseurs de la solution.

Ces auteurs ont utilisé comme source lumineuse l'arc au fer. Ils ont pris comme raies du spectre ayant des intensités égales celles qui donnent sur le spectre témoin le même noircissement de la plaque. Avec une loupe binoculaire on fait le repérage des raies d'égale intensité. En déterminant un très grand nombre de points, on obtient des courbes très exactes.

Les courbes ainsi construites n'ont naturellement pas la même allure que celles établies par d'autres procédés. Elles diffèrent de celles qui représentent l'absorption des radiations émises par l'arc en fer et de celles obtenues par la méthode de Victor Henri d'après la valeur des coefficients d'absorption, mais de toute façon les courbes obtenues sont tout à fait caractéristiques des corps étudiés et les résultats sont comparables.

M. Brustier a indiqué un moyen fort ingénieux pour caractériser l'absorption des alcaloïdes ou des glucosides. L'expérience montre que, pour une raie donnée du spectre témoin, l'épaisseur de la solution absorbante varie en raison inverse de la concentration. En appliquant cette règle on peut augmenter la sensibilité des mesures en passant d'une concentration à une autre.

Soit deux courbes C_1 et C_2 correspondant à deux concentrations différentes, soit e_1 et e_2 les épaisseurs absorbantes pour une même longueur d'onde λ , le calcul montre que la différence $y_2 - y_1$ des ordonnées des deux courbes est constante et égale aux logarithmes du rapport

$$\frac{C_2}{C_1}$$

des concentrations. Les deux courbes peuvent donc se déduire l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des y .

Les logarithmes des épaisseurs ayant été portés en ordonnées, les points de rebroussement de courbes construites pour des solutions de concentrations différentes et des raies d'égale intensité se placent sur une parallèle à l'axe des ordonnées.

Si on construit deux courbes avec des solutions de même concentration, mais en utilisant des raies d'intensité différente, on voit que ces courbes se déduisent l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des ordonnées et les points de rebroussement se déplacent encore sur une même parallèle à cet axe.

On voit donc que, quelles que soient la concentration et l'intensité, les points de rebroussement sont sur une parallèle à l'axe des ordonnées. La longueur d'onde qui leur correspond ne dépend ni de la concentration ni de l'intensité. M. Brustier a proposé de choisir cette longueur d'onde pour caractériser l'absorption d'un alcaloïde ou d'un glucoside. Il a montré que

pour certains alcaloïdes le point de rebroussement peut être commun à des corps ayant des constitutions chimiques très voisines, soit qu'ils aient un même groupement fonctionnel important ou un noyau principal identique qui déterminent l'allure de la courbe d'absorption.

Dans toutes ces recherches, il est mal aisé de préciser le moment exact où l'atténuation des raies commence. Il est beaucoup plus facile et certain de déterminer l'extinction totale d'une raie. La méthode de Brustier a encore cet avantage de ne pas faire intervenir les différences d'intensité très marquées des divers groupes de raies de l'arc au fer.

La méthode de Victor Henri pour la détermination du coefficient d'absorption est basée sur les lois de la photométrie photographique.

Sur une même plaque on photographie, sous des épaisseurs de liquide égales, une série de spectres d'absorption à travers le solvant et une autre série à travers la solution à étudier. Les épaisseurs des solutions varient de 2 à 100 mm., les poses varient de 10 à 90 secondes. La durée de pose à travers la solution est en général 4 à 12 fois plus longue que pour obtenir le spectre du solvant.

On cherche ensuite quel est le rapport des temps de pose qui donne un même noircissement, en marquant pour différentes longueurs d'onde, sur chaque spectre de la solution, les raies qui présentent le même noircissement que dans le spectre du solvant.

Soient: t_0 le temps d'exposition correspondant au solvant, t celui correspondant à la solution, qui donnent le même noircissement pour une même longueur d'onde.

Les intensités I_0 (du rayon incident) et I (du rayon après passage dans le liquide absorbant) sont reliées à ces temps de

pose par la loi de noircissement des plaques photographiques (Loi de Schwarzschild).

$$\frac{I_0}{I} = \left(\frac{t}{t_0} \right)^n$$

l'exposant n variant avec la nature des plaques photographiques et les conditions du développement.

En faisant intervenir les formules traduisant les lois de Lambert et de Beer que nous reverrons plus loin

$$I = I_0 : 10^{-\varepsilon cd}$$

on arrive à l'équation $\left(\frac{t}{t_0} \right)^n = 10^{-\varepsilon cd}$

d'où on tire $\varepsilon = \frac{n}{cd} \log. \frac{t}{t_0}$

On construit les courbes en portant en abscisses les longueurs d'onde ou les fréquences et en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption moléculaires. La méthode de Victor Henri permet de déterminer la concentration d'une solution à partir du coefficient d'absorption, de l'épaisseur et du temps d'exposition de la plaque. [30] [41].

M. Fabre a indiqué un procédé commode qui permet de tracer facilement les courbes sur le cliché et que je reproduis ci-après :

Sur une même plaque photographique on enregistre successivement les spectrogrammes de la solution à examiner, obtenus avec des temps de pose progressifs, en ayant soin d'intercaler entre eux le spectrogramme du solvant établi avec un temps de pose invariable et servant de comparaison.

La détermination des points d'égale densité des spectrogrammes du solvant et de la solution permet de tracer la courbe.

Afin de pouvoir tracer celle-ci directement sur le cliché les temps de pose des spectrogrammes successifs de la solution à étudier sont calculés de façon qu'ils varient suivant une progression géométrique croissante de raison égale à $\sqrt[10]{10}$. Si pour une longueur d'onde déterminée, I_0 représente l'intensité incidente et I l'intensité après absorption, on sait que la densité optique a pour valeur :

$$D = \log. \frac{I_0}{I}$$

En admettant que le noircissement de la plaque soit le même pour les spectrogrammes du solvant et de la solution, le rapport des temps de pose est inversement proportionnel au rapport des intensités lumineuses, c'est-à-dire, que si t et t_0 sont les temps de pose on a

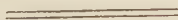
$$D = \log. \frac{I_0}{I} = \log. \frac{t}{t_0}$$

Pour deux clichés successifs le rapport de temps de pose $\frac{t_0}{t}$ est de $\sqrt[10]{10}$, la différence pour le point d'égalité est donc

$$\log. \frac{t_2}{t_1} = \log. \sqrt[10]{10} = 0.10$$

De la sorte la différence de densité pour les points d'égalité entre dans le dixième spectrogramme et le premier sera de 1.

Ce mode opératoire permet d'avoir directement la densité optique.



2. — *Lois de l'absorption ultra-violette*

L'absorption dépend de plusieurs données : la longueur d'onde, la concentration de la solution, l'épaisseur de la couche traversée par les rayons.

Deux lois régissent ces divers facteurs :

1^o) *Loi de Lambert*. — Pour une même concentration, quand l'épaisseur de la couche traversée croît en proportion arithmétique, l'absorption croît en proportion géométrique, et est indépendante de l'intensité initiale.

Si I_0 est l'intensité de la radiation n'ayant traversé aucune couche absorbante, si I est l'intensité de cette radiation à la sortie de la couche d'épaisseur d , la loi se traduit par la formule

$$I = I_0 \alpha d$$

le coefficient α dépend de la nature du corps traversé, c'est le coefficient d'absorption, c'est-à-dire, le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente pour une épaisseur d'absorbant égale à l'unité.

2^o) *Loi de Beer*. — Pour une épaisseur constante l'absorption augmente en proportion géométrique en fonction de la concentration de la couche absorbante.

Si I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité transmise et c la concentration de la solution on a la formule :

$$I = I_0 \beta c$$

le coefficient β correspond α .

Dans la pratique on dissout les corps à étudier dans l'eau, l'alcool éthylique, l'éther ou l'hexane. Ces corps n'absorbent point les rayons ultra-violets ou du moins l'absorption est négligeable par rapport à celle des corps que l'on y dissout.

SPECTRES D'ABSORPTION

Salicoside

En haut: hydrolysé par SO^4H^2 à 3 %.

En bas: avant hydrolyse.

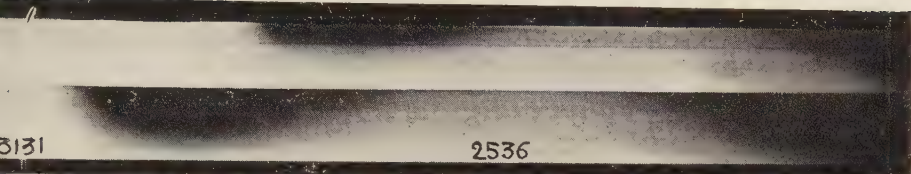


Figure 10

Salicoside

En haut: hydrolysé par SO^4H^2 à 1/1000

En bas: avant hydrolyse.

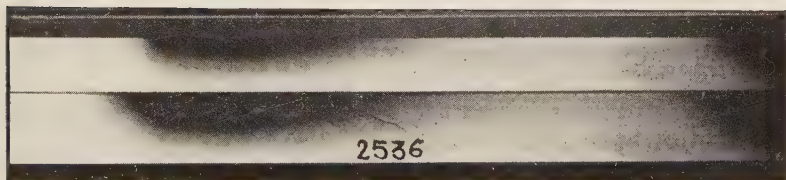


Figure 11

SPECTRES D'ABSORPTION

Salicoside

En haut: irradié.

En bas: non irradié.

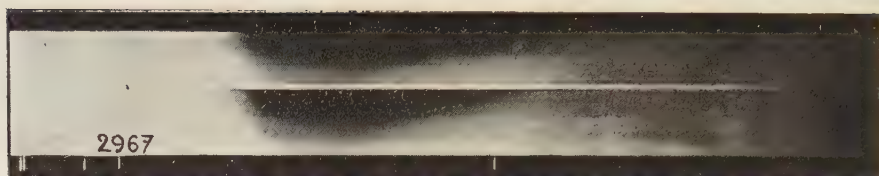


Figure 12

Saligénine

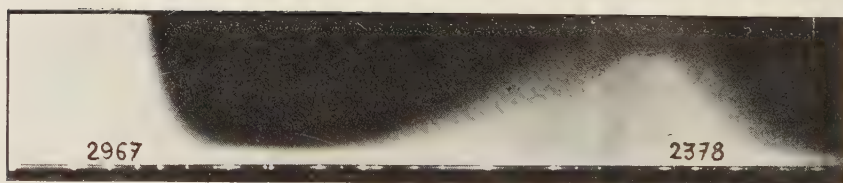


Figure 13

Le coefficient d'absorption s'exprime aussi par la formule

$$I = I_0 10^{-\alpha d}$$

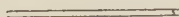
Il est possible aussi au lieu de mesurer α de mesurer une constante dite coefficient d'extinction moléculaire ε définie par la formule

$$I = I_0 (10^{-\varepsilon cd})$$

où c est la concentration moléculaire par litre et d l'épaisseur de la couche absorbante exprimée en centimètres. [3]

En résumé, ces deux lois montrent qu'à concentration constante, si l'on double la couche absorbante ou que, si à épaisseur constante on double la concentration, la quantité de lumière absorbée est la même dans les deux cas. Et dans le deuxième cas elle est le carré de la quantité absorbée pour la première épaisseur ou concentration.

On a ainsi une interprétation théorique simple du phénomène : l'absorption est fonction du nombre de molécules que la radiation absorbée a rencontrées.



3. — Relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique

Corps de la série grasse:

Fonction alcool. — Les alcools normaux purs de la série grasse sont très transparents pour les radiations ultraviolettes, même si leur nombre d'atomes de carbone est assez élevé.

Ces alcools jusqu'à $C^3H^7-CH^2OH$ (alcool butylique) n'ont pas de bande d'absorption nettement marquée au-dessus de 2144 U. A. (1). Dans une même région du spectre, l'absorption augmente avec le nombre de groupes CH^2 et CH^3 fixés sur la molécule (V. Henri-Hartley).

Ainsi, l'alcool méthylique a une bande faible vers 2200 U. A. qui se déplace vers le rouge pour arriver à 2231 pour l'alcool éthylique et 2344 pour l'alcool butylique (en C^4).

Quand la molécule devient plus complexe l'absorption augmente (V. Henri).

Fonctions aldéhyde et cétone. — Les aldéhydes aliphatiques et les cétones possèdent une bande d'absorption très nette comprise entre $\lambda = 2820$ U.A. et $\lambda = 2700$ U.A. L'acétone présente en outre une deuxième bande beaucoup plus faible pour $\lambda = 3529$ U.A.

Les monocétones aliphatiques présentent leur bande vers $\lambda = 2700$ U. A. ; les dicétones vers $\lambda = 2800$ U.A. Par ailleurs, quand deux groupes cétoniques (de substances en

(1) Les longueurs d'onde lumineuses sont évaluées en unités Angströms Å ou U. A. (du nom du célèbre physicien suédois). Celles-ci correspondant à un dix millième de millimètre ou à un dixième de millimètre $m \mu$. — 1 U. A. = 10^4 micron = 10^{10} mètre.

solution alcoolique) sont en position conjuguée, on observe une absorption plus intense et un déplacement de la bande vers le rouge de 150 à 200 U. A.

Deux carbonyles en position éloignée (position γ) augmentent l'absorption mais sans déplacement de la bande.

La fonction aldéhyde est caractérisée par une bande à $\lambda = 2800$ U. A. et une forte absorption de l'ultra-violet extrême. Par rapport à l'acétone cette bande est un peu déplacée vers le rouge. Dans les aldéhydes et les cétones la bande se déplace un peu vers le rouge lorsqu'on introduit dans la molécule de nouveaux groupes CH^2 . (V. Henri).

Fonction Ester. — L'ester ordinaire distillé sur du sodium est très transparent pour l'ultra-violet extrême. C'est un bon solvant pour les recherches d'absorption.

Corps de la série aromatique :

Le spectre d'absorption du toluène dans l'hexane comporte des bandes décalées vers le rouge par rapport à celles du benzène (Klingstedt) [33].

Fonction aldéhyde $R\text{-CHO}$. — Si le groupe carbonyle est ajouté à la molécule benzénique (aldéhyde benzoïque) l'absorption augmente. On observe trois larges bandes d'absorption pour 1^o $\lambda = 3280$, 2^o $\lambda = 2805$, 3^o $\lambda = 2440$. La première bande appartient au groupe CO ; la seconde, large, occupe la même position que les six bandes étroites du benzène ; la troisième bande représente, déplacées vers le rouge, les bandes du benzène de l'ultra-violet, situées au delà de $\lambda = 2300$

OH, R-COOH. — L'introduction dans la molécule d'acide benzoïque d'un groupe hydroxyle (acide salicylique) donne les caractères suivants : élargissement des bandes de l'acide benzoïque, amenant leur fusion en une seule bande large et déplacement vers le rouge.

L'acide salicylique présente aussi deux bandes larges, l'une vers 3023 U. A., l'autre vers 2362 U. A. correspondant aux deux bandes caractéristiques de l'acide benzoïque.

Fonction acide R-COOH. — L'introduction du groupe carboxyle (acide benzoïque) apporte les modifications suivantes :

1°) Le premier groupe de quatre bandes dûes au benzène est déplacé vers le rouge (2790-2703-2620-2542).

2°) On trouve un deuxième groupe de deux bandes (2358 et 2302) correspondant au radical carboxyle.

L'absorption a augmenté surtout pour ce second groupe de bandes.

Alcaloïdes :

Atropine: Le spectre d'absorption présente trois bandes caractéristiques qui sont les bandes du benzène (II, III, IV) décalées vers le rouge d'environ 30 U. A. La molécule étant plus complexe que celle de C_6H_6 l'absorption est à peu près totale à partir de $\lambda = 2493$.

Apoatropine: La formule de constitution de ce corps diffère de celle de l'atropine par l'existence d'une double liaison. L'absorption est beaucoup plus forte que pour l'atropine, il n'y a qu'une bande pour $\lambda = 2626$ U. A. [23].

Cocaïne: Le spectre d'absorption de la cocaïne (en solution alcoolique) présente trois bandes pour $\lambda = 2814 - 2722$ et 2314 . Cette dernière extrêmement intense permet de déceler la cocaïne dans une solution alcoolique à $1/2$ centigramme pour 1000 cc^3 .

Comparé au spectre de l'acide benzoïque on y remarque les bandes I et II du premier groupe de l'acide et II du deuxième groupe décalées toutes les trois vers le rouge (V. Henri et Gompel). [24].

Glucosides :

L'absorption ultra-violette des glucosides a été l'objet de peu de recherches ; cependant un travail important sur ce sujet a été publié en 1926 dans le Journal Chem. Soc. Japan par Tomokichi Tasaki [44]. Je citerai ici seulement à titre de références les plus importants parmi les glucosides qui ont été étudiés par cet auteur. Les résultats sont donnés par des courbes construites comme suit: en abscisses on porte les nombres d'ondes par cm; en ordonnées les épaisseurs des solutions décimillimorales de glucosides ou de leurs produits de dédoublement.

Chrysine.	
Apiine	Apigénine
Galangine	
Quercitrine	Quercétine
Myricitrine	Myricétine
Syringine	
Acaciine	Acacétine
Robinine	
Lutine	Lutéoline

Remarques: Hartley indique que les corps de la série grasse présentent seulement une absorption des parties ex-

trêmes du spectre et que ceux de la série aromatique sont des spectres d'absorption plus ou moins sillonnés de bandes. Cette remarque est loin d'être absolue; mais il a été établi que lorsque des groupes provoquant l'absorption (groupes chromophores) ou ayant une influence sur elle, se trouvent simultanément dans la molécule (2 carbonyles — 2 carboxyles, — carbonyle et carboxyle — carbonyle et 1 ou 2 groupes éthyléniques — 2 ou 3 liaisons éthyléniques, etc.) on observe une série de bandes étroites.

La position des bandes est modifiée selon la loi générale suivante :

« Lorsque une molécule contient deux chromophores, ils « s'influencent mutuellement; ces corps possèdent les bandes « caractéristiques de ces chromophores; si ces groupes sont « voisins, en position conjuguée, il y a un déplacement des « bandes vers le rouge, l'intensité de l'absorption n'étant que « faiblement modifiée; s'ils sont éloignés les uns des autres, « la position des bandes n'est pas modifiée, mais la valeur de « l'absorption est augmentée ». (V. Henri).

Au fur et à mesure que les molécules se compliquent, les bandes se déplacent donc de plus en plus vers le rouge, de sorte que pour des corps organiques suffisamment complexes l'absorption au lieu de se produire dans l'ultra-violet se produit dans le spectre visible, comme par exemple, pour les matières colorantes organiques.

4. — Sources de lumière ultra-violette

L'arc à vapeur de mercure s'obtient dans une atmosphère de vapeur de mercure entre deux électrodes, l'une la cathode en mercure, l'autre l'anode, en mercure ou en un métal non attaqué par le premier. La lampe à vapeur de mercure dans le vide a une enveloppe de quartz. A côté d'avantages tels que l'emploi commode, le fonctionnement régulier et la non contamination par l'atmosphère, on a l'inconvénient d'avoir un spectre discontinu. Celui-ci possède un nombre de raies trop faible pour que l'on puisse utiliser l'arc comme source d'ultra-violet pour l'étude des spectres d'absorption. L'arc au mercure permet d'obtenir un spectre de raies ultra-violettes assez intenses jusqu'à vers 2536 U. A. (raie de résonance du mercure), mais entre le groupe de raies de $\lambda = 3650$ dont l'intensité serait représentée par 5000 et la raie 3342 d'intensité 200, il n'y a aucune raie dont l'intensité est supérieure à 60. Sur la plaque photographique cette raie deviendrait trop faible alors que la raie 3560 serait beaucoup trop posée. Dans l'intervalle de 310 U. A. on n'a donc aucune raie de mercure et de ce fait aucun renseignement sur l'absorption dans cette région. Il en est de même tout le long du spectre donné par l'arc à vapeur de mercure. Cette source de lumière ne servira que pour le repérage facile des régions du spectre sur la plaque photographique.

Arcs entre électrodes métalliques: Ces arcs sont des sources lumineuses très riches en rayons ultra-violets. On a utilisé les arcs entre électrodes de fer, cuivre, nickel, zinc, cadmium, aluminium, etc.

L'arc au fer a été utilisé par de nombreux auteurs pour l'étude qui nous intéresse ici. Le spectre émis est assez facile à obtenir. Il est très riche en raies fines et serrées (7200 environ).

L'emploi comme électrodes de deux gros clous en fer de 2 mm de diamètre avec, pour alimenter l'arc, un courant continu de 220 volts sous 2 ampères donne un bon spectre du fer.

S'il y a un grand nombre de raies, il y a aussi dans le spectre des zones d'intensité plus faible, ce qui rend les lectures des clichés difficiles. Aussi a-t-on essayé de rendre le fond du spectre le plus continu possible en se servant d'électrodes en fer entourées par un tube d'alliage.

Dhéré a utilisé par exemple des électrodes faites avec l'alliage d'Eder composé par parties égales de plomb, zinc et cadmium. Cet alliage donne un arc avec quelques raies très brillantes bien réparties dans le spectre, mais il faut compléter ce spectre par celui du fer et le fond du spectre n'étant pas encore bien continu, les lectures demeurent difficiles. [18].

Victor Henri a obtenu de bons spectres continus dans l'ultra-violet, même plus loin que ne le permettent les spectrographes du type courant (1850 U. A.), en faisant éclater sous l'eau une étincelle de haute fréquence, entre deux électrodes d'aluminium, dans une cuve munie d'une fenêtre de quartz. Avec ce système les bandes d'absorption apparaissent sur des fonds continus, elles sont bien nettes mais la stabilité parfaite de l'arc est difficile à obtenir et on est obligé de faire circuler autour de l'arc un courant d'eau limpide. Par ailleurs les électrodes s'usent vite et en résumé le procédé n'est pas encore pratique. [31].

La mise au point récente de la lampe à hydrogène a complètement résolu la question de la source constante de radiations ultra-violettes donnant un bon spectre continu jusqu'aux courtes longueurs d'onde (1850).

La lampe à hydrogène se compose d'un tube avec deux ballons aux extrémités qui contiennent les électrodes en alu-

minium. Dans les modèles simples, celles-ci sont des anneaux, dans les nouveaux modèles des spirales serrées. Une circulation d'eau permet de faire passer dans la lampe des courants d'intensité assez élevée et d'obtenir des éclats tels qu'avec un spectrographe ordinaire (ouverture $f/7$ ou $f/8$) on peut photographier un spectre d'absorption avec un temps de pose de quelques secondes et même beaucoup moins (instantanés à $1/10^e$). [17].

Quand le régime électrique reste bien constant et que le courant d'eau produit un refroidissement très régulier, l'éclat de la lampe reste remarquablement uniforme pendant des heures.

Cet éclat est encore accru quand la lumière est prise en bout au lieu d'être prise transversalement comme on le faisait avec des tubes analogues. [1].

Cuves d'absorption: Le plus ancien modèle de cuve d'absorption ou cuvette de Baly est encore employé dans les laboratoires. Elle est constituée par deux tubes en cristal ou en quartz concentriques, parfaitement rodés, glissant à frottement doux l'un dans l'autre.

Les extrémités sont fermées par des lames de quartz taillées perpendiculairement à l'axe. Sur le tube extérieur est soudé un réservoir dans lequel on verse la solution ou le liquide à examiner. Les deux tubes sont réunis par un tuyau de caoutchouc — une graduation extérieure permet de mesurer l'épaisseur du liquide absorbant (2 mm à 100 mm).

M. Dhéré a simplifié la construction de la cuvette de Baly en se servant de seringues parfaitement étanches de la maison Luer. Il a suffi de couper la seringue et son piston creux, de roder les sections, d'y coller les fenêtres de quartz pour avoir une bonne cuve d'absorption. Il a même simplifié le problème des joints en emboîtant les fenêtres de quartz

dans le tube intérieur par rodage et en serrant celles du tube extérieur par un collier à vis.

Au lieu d'employer une cuve unique où l'on fera varier l'épaisseur du liquide, on peut employer un jeu de cylindres creux (en métal doré pour éviter les attaques chimiques) que l'on ferme par des disques de quartz transparent maintenus par des colliers à vis. Tout est interchangeable, l'épaisseur peut-être mesurée avec une précision que l'on ne peut atteindre dans aucun autre modèle de cuve.

Récemment, M. Andant a proposé un modèle très simple de cuve que l'on peut utiliser quand il ne s'agit pas de déterminations de très grande précision et notamment pour la recherche rapide des bandes d'absorption.

Le faisceau de lumière qui doit traverser le liquide tombe verticalement sur la face horizontale d'un prisme à réflexion totale qui le renvoie sur la lentille collimatrice d'un spectrographe. La cuve est alors formée par un simple tube de verre bien calibré dont les deux extrémités sont rodées. Sur l'une d'elles est collé un disque de quartz comme fermeture. La cuve est posée sur le prisme à réflexion totale. Cette cuve doit avoir un diamètre assez grand par rapport à celui du faisceau lumineux pour éviter la déformation du faisceau par les bords du ménisque formé par le liquide. Pour les liquides volatils on peut recouvrir la cuve d'une mince lame de quartz.

Spectrographes : Les spectrographes pour l'étude de l'ultra-violet dans le domaine des radiations faciles à obtenir se composent d'un collimateur, d'un objectif de quartz et de prismes en quartz. Pour éviter les inconvénients dûs au pouvoir rotatoire de ce corps, on emploie deux prismes de 30 degrés, l'un en quartz droit, l'autre en quartz gauche de façon que les pouvoirs rotatoires soient égaux et de signes contraires.

DEUXIÈME PARTIE

Appareils utilisés et méthodes employées

I. — *Appareils.*

J'ai utilisé comme source lumineuse la lampe à hydrogène du type Chalonge et Lambrey indiquée ci-devant.

Elle était alimentée en courant alternatif (1200 volts) au moyen d'un petit transformateur.

Je me suis servi d'une cuve simple formée par un tube de verre fermé par un disque de quartz telle qu'elle a été décrite.

C'est le spectrographe de Féry grand modèle que j'ai employé. Cet appareil de réglage stable est très simple. Son optique se réduit à une lentille sphéro-cylindrique qui donne de la source ponctuelle une image linéaire sur la fente et un prisme de quartz, dont une face renvoie le faisceau incident. Pour les études courantes cet appareil de Féry, d'ailleurs de construction solide est très commode ⁽¹⁾.

(1) Je tiens à remercier ici et à assurer de ma vive et reconnaissante amitié mon condisciple M. Quevron, Docteur ès-Sciences Physiques qui a bien voulu m'aider dans la confection et la mise au point de mon installation.

Schéma d'installation

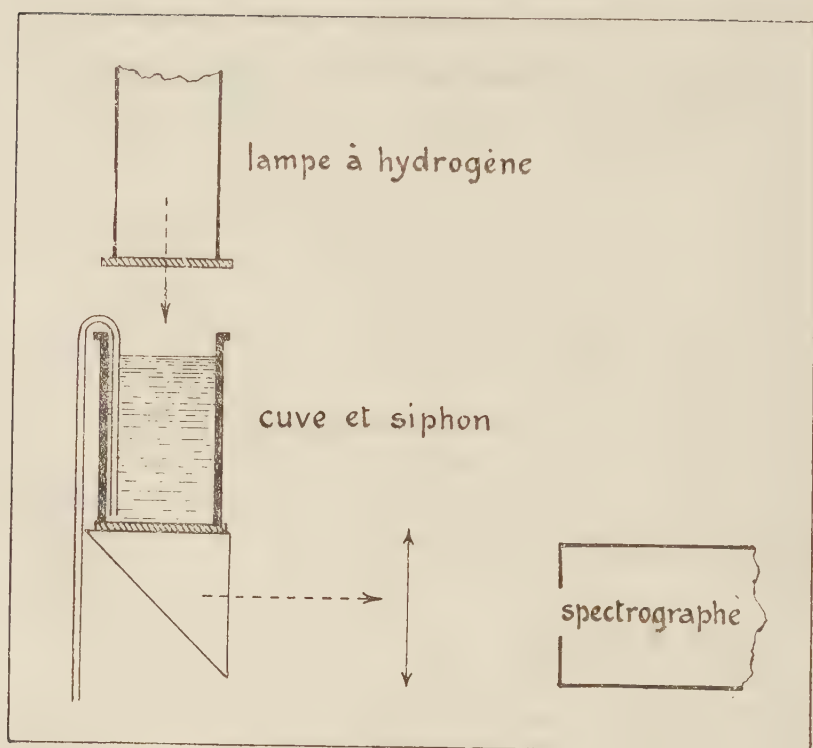


Figure 1

Plaques photographiques : Pour la photographie des spectres je me suis servi des plaques «Jougla mauve». Les temps de pose ont été de l'ordre de trente secondes. Les clichés ont été développés dont le révélateur à contraste de Baldet dont voici la formule :

Métol	1,5 gr
Hydroquinone	12 gr
Sulfite de soude anhydre . . .	50 gr
Carbonate de potasse	50 gr
Bromure de potassium	1 gr
Eau distillée. . . . q. s. p.	1000 gr

Pour chaque cliché j'ai fait agir du révélateur neuf en même quantité, pendant le même temps et à la même température. J'ai opéré à la température de 17° ; on ne saurait trop insister sur ces conditions identiques de développement, conditions indispensables très importantes surtout pour la température.

Solvants : L'absorption a été étudiée pour des substances dissoutes dans l'eau et l'alcool selon la solubilité de la substance dans ces liquides. J'ai utilisé des solvants purifiés et j'ai vérifié leur pureté optiquement en tenant compte des indications données par les auteurs, en particulier Castille et V. Henri, [16].

Substances étudiées : Tous les glucosides qui nous ont été donnés par M. le Professeur BRIDEL étant purs nous n'avons fait d'essais de pureté que sur les produits achetés dans le commerce. A l'étude de chacun de ces corps nous avons noté une ou plusieurs constantes physiques nous permettant d'attester la pureté du corps étudié.

Courbe d'écoulement pour l'eau distillée

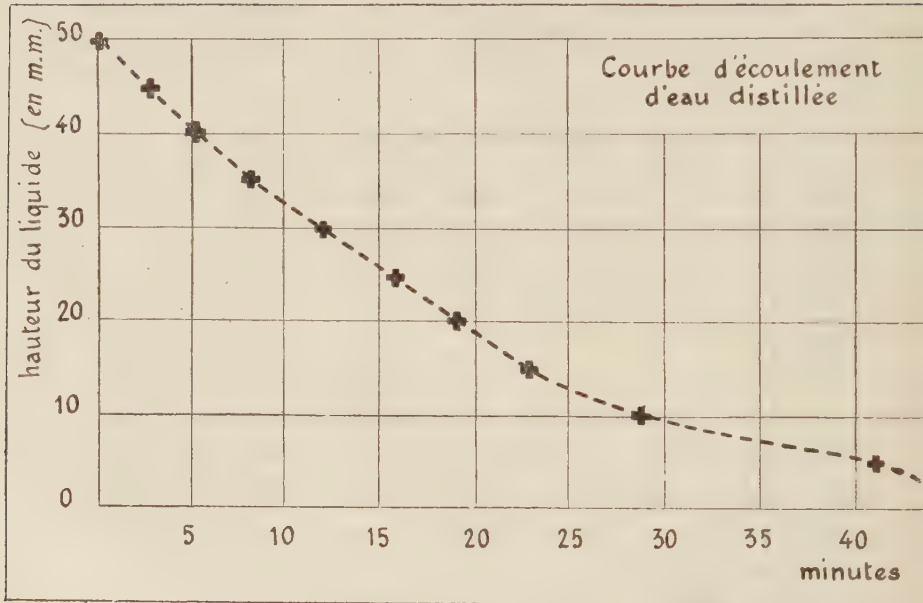


Figure 2

2. — *Dispositif d'enregistrement de l'absorption*

Pour enregistrer d'une façon automatique la variation de l'absorption d'une solution avec l'épaisseur, on fait déplacer d'un mouvement uniforme, une fente fine devant la plaque, dans le spectrographe. Pendant le même temps on fait varier de façon continue la hauteur du liquide absorbant dans la cuve placée sur le trajet des rayons qui viennent tomber sur la fente du spectrographe.

J'ai obtenu le mouvement de la fente devant la plaque au moyen d'un mouvement d'horlogerie avec régulateur à ailettes. L'uniformité du mouvement de la fente a été vérifiée en pointant sa position à des intervalles de temps égaux puis le mouvement a été réglé d'une façon telle qu'un déplacement de 20 millimètres se produit en 20 minutes.

Dans la Revue d'Optique de Juin 1930, M. ANDANT a indiqué un moyen commode pour faire varier le niveau du liquide [2]. Nous avons employé le dispositif suivant facile à installer mais dans lequel la loi de variation du niveau est moins simple et moins facile à modifier, que dans le précédent.

Un tube de verre de petit diamètre intérieur (1 mm 5 au plus) est replié en siphon; une des extrémités, coupée à 45° repose sur le fond en quartz de la cuve. Par l'autre extrémité effilée en pointe très fine on fait écouler le liquide. La vitesse d'écoulement est fonction de la nature du liquide et du diamètre du tube à l'extrémité effilée (fig. 1).

Il a suffi de préparer un jeu de tubes pour les divers solvants employés donnant des vitesses d'écoulement différentes. On construit d'avance la courbe de variation de l'épais-

seur du liquide avec le temps, on peut retrouver sur les clichés les épaisseurs de liquide correspondant à chaque portion.

Voici un exemple de ces courbes pour l'eau distillée avec une cuve de 20 mm de diamètre (fig. 2).

<u>Temps</u>	<u>Hauteur de liquide</u>
0	50 mm
3 minutes	45 —
5 —	40 —
8 —	35 —
12 —	30 —
16 —	25 —
19 —	20 —
23 —	15 —
29 —	10 —
41 —	5 —
46 —	0 —

Ce procédé permet de faire sur une même plaque l'enregistrement successif des spectres de deux solutions que l'on veut comparer dans des conditions bien identiques.

Il suffit de prendre un tube donnant une vitesse d'écoulement deux fois plus grande. Le dispositif très ingénieux préconisé par M. ANDANT rend possible l'enregistrement imbriqué des spectres, ce qui permet mieux la comparaison parce que les spectres correspondant aux épaisseurs égales des deux solutions se trouvent parfaitement en contact sur le cliché, sur toute leur longueur. Faute de moyens je n'ai pu installer ce dispositif.

En traçant sur la gélatine des traits fins avec un rasoir, pour repérer les longueurs d'onde, on peut dépouiller les clichés et traduire les enregistrements en données numériques.

SPECTRES D'ABSORPTION

Hélicoside

En haut: irradié.
En bas: non irradié.

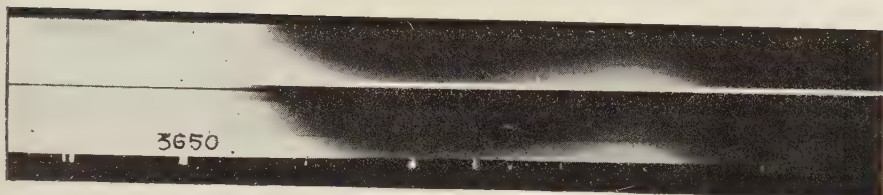


Figure 14

Monotropitoside et Monotropécside (en bas) (en haut)

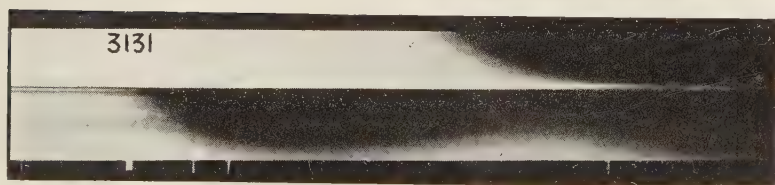


Figure 15

SPECTRES D'ABSORPTION

Salicylate de sodium

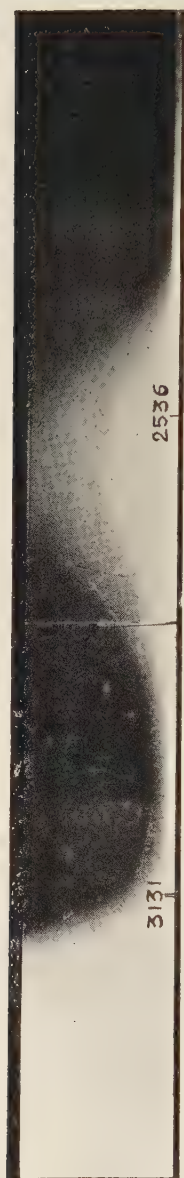


Figure 16

Inosite

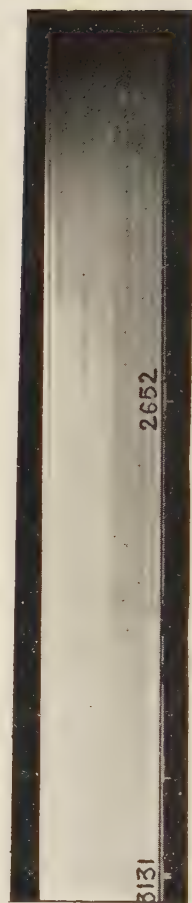


Figure 17

Ensuite on repère des bandes de 1 mm de largeur correspondant à des épaisseurs de liquide connues, en s'aidant des courbes d'écoulement du liquide hors la cuve.

On coupe la plaque en bandes minces dans ces régions, on cherche ensuite les points des spectres qui ont des noircissements égaux. Ainsi on n'est pas obligé de s'occuper des lois de noircissement des plaques en fonction des temps de pose et des intensités, lois qui compliqueraient l'étude.

En cherchant les points de même noircissement, on utilise la loi la plus simple: sur une même région de la plaque photographique, des noircissements égaux sont produits par des intensités lumineuses égales. On pourra objecter que je ne me trouve pas dans les conditions rigoureuses d'application de la loi puisque sur les plaques utilisées, les spectres s'étalent sur 2×15 cm². Des essais effectués en faisant varier l'intensité de lumière transmise par la solution, les temps de pose et les conditions de développement ont montré que pour les maxima d'absorption on retrouve toujours la même position dans l'échelle des longueurs d'onde.

Pour rechercher les points de même noircissement on fait glisser sous un microscope à très faible grossissement la bande étroite coupée et une bande analogue où sont repérés quelques-uns des noircissements devant servir de comparaison. On détermine ensuite la longueur d'onde correspondant au noircissement repéré au moyen des graduations de la platine mobile du microscope. Cette méthode a un inconvénient, car elle oblige à détruire les clichés — mais j'ai dû m'en contenter faute de photomètre pour mesurer les noircissements des clichés.

Grâce à l'amabilité de Monsieur ANDANT (1), j'ai pu obte-

(1) Au cours de ce travail j'ai souvent mis à contribution la compétence et l'obligeance de mon aimable confrère M. A. Andant, Docteur ès-Sciences Physiques et Docteur en Pharmacie. Je suis heureux de lui adresser ici mes très affectueux et sincères remerciements.

nir la comparaison de quelques-uns de mes résultats pris au hasard avec ceux obtenus par enregistrement direct des clichés au microphotomètre à cellule photoélectrique. Ces résultats ont montré une bonne concordance, d'autant plus que la détermination de la position des maxima d'absorption à moins de 4 ou 5 unités angströms, semble illusoire, étant donné l'aplatissement notable des bandes d'absorption dans la région avoisinant leur maximum.

Les résultats numériques donnés dans cette étude sont indiqués en unités angströms à 5 unités près. Les courbes sont construites de la façon suivante: les longueurs d'onde sont portées en abscisses, et en ordonnées sont portées les épaisseurs du liquide absorbant. On pourrait porter les logarithmes des épaisseurs mais ceci n'a pas d'intérêt puisqu'on ne cherche pas à mesurer le coefficient d'absorption mais à déterminer seulement les positions des maxima et des minima des bandes d'absorption.

De plus, pour rendre tous les résultats comparables entre eux les conditions photographiques ont toujours été les mêmes: intensité de la lampe à hydrogène, épaisseur des solutions, temps de pose, facteurs de développement.

On pourra remarquer la diversité des titres des solutions qui ont été utilisées dans mes recherches.

J'ai dû en effet arriver par tâtonnements à une solution «optima» afin d'obtenir des spectres indiquant les positions précises des bandes.

Le titre indiqué n'a pas été atteint directement mais par dilutions successives. Par ailleurs, j'ai dû naturellement faire un nombre assez considérable de clichés et d'essais avant d'avoir des résultats satisfaisants.

On s'étonnera peut-être des difficultés rencontrées et signalées pour l'installation et au cours de ce travail. C'est là, il faut le dire, le tribut du Pharmacien qui exerçant la profession, ne peut consacrer qu'une partie de son temps à de telles recherches, et dont les moyens matériels sont forcément limités.

TROISIÈME PARTIE

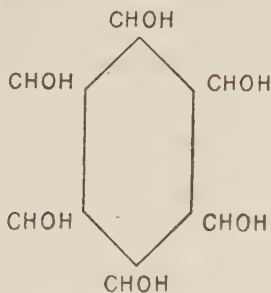
Résultats des Recherches

Les corps à fonction alcoolique, même multiples sont transparents pour la lumière ultra-violette ; c'est ainsi que l'alcool et le glycérol peuvent être utilisés comme solvants en raison de cette propriété.

Bien que renfermant une fonction aldéhyde le glucose est aussi transparent. En effet, une solution de glucose à 1 p.100 transmet sous 60 millimètres tout l'ultra-violet jusqu'à 2139 U. A.

Il en est exactement de même du xylose. [19].

Il m'a semblé bon d'étudier l'absorption de l'inosite ou cyclohexane-hexol, isomère du glucose.



La solution aqueuse de cet hexalcool à 0 gr.5 pour 100 cm³ ne donne pas d'absorption même sous l'épaisseur de 50 mm. L'inosite se comporte donc comme les alcools ou polyalcools à chaîne linéaire (même transparence que le glycérol par exemple). Le noyau benzénique dont les doubles liaisons sont rompues et saturées n'a donc plus d'influence sur le spectre d'absorption (spectre fig. 17, planche IV).

Glucosides étudiés

Les glucosides que j'ai étudiés dans ces recherches sont les suivants :

I. — GLUCOSIDES DE MONOPHÉNOL

a) En position *ortho* dont le produit de dédoublement possède :

1) une fonction phénol est une fonction alcool :

Salicoside

2) une fonction phénol et une fonction aldéhyde :

Hélicoside

3) une fonction phénol et une fonction ester.

Monotropitoside

b) En position *para* dont le produit de dédoublement possède une fonction phénol et une fonction cétone :

Picéoside

II. — GLUCOSIDES DE DIPHÉNOL

Arbutoside

III. — GLUCOSIDES DE TRIPHÉNOL

dont le produit de dédoublement possède avec la fonction phénol :

1) une fonction lactone

Daphnoside — Esculoside

2) une fonction cétone

Phloridzoside

IV. — GLUCOSIDE D'ALCOOL SECONDAIRE

avec une fonction nitrile

Amygdalosite

V. — GLUCOSIDES NON DÉTERMINÉS EXACTEMENT

Gentiopicroside

Aucubosite

Monotropéosite

Méliatosite

L'étude des glucosides des quatre premières catégories ci-dessus a été suivie pour chacun d'eux de l'étude de leurs produits de dédoublement.

I. — GLUCOSIDES DE MONOPHÉNOL

Salicoside

$C^6H^{11}O^5 - O - C^6H^4 - CH^2OH$ (spectre fig. 10 et 11, planche I).

Le salicoside traité par l'émulsine, les acides dilués, ou la diastase salivaire se dédouble en glucose et saligénine. (La saligénine $OH - C^6H^4 - CH^2OH$ est l'alcool salicylique). (spectre fig. 13, planche II).



2 mol. salicine + 1 mol. eau = 1 mol. salirétine + 2 mol. glucose

Le salicoside traité par les acides étendus chauds ou l'eau bouillante donne un produit résineux, la salirétine, qui est l'éther oxyde de la saligénine.

Oxydé entièrement par l'acide azotique dilué le salicoside donne l'hélicoside: une fonction alcool du salicoside est devenue fonction aldéhyde. Si l'oxydation du salicoside est violente on obtient les acides formique et carbonique et l'aldéhyde salicylique.

Salicosides et Saligénine

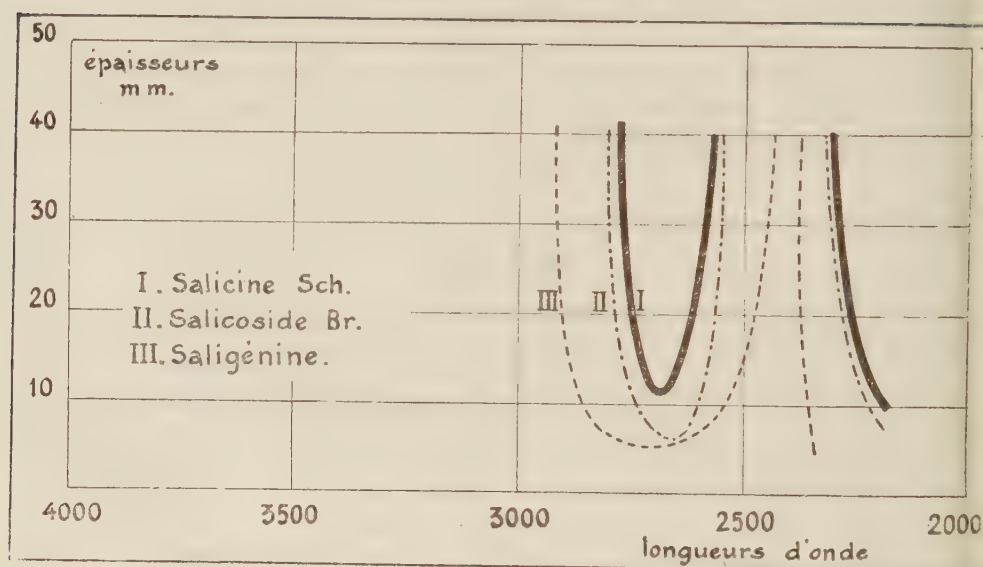


Figure 3

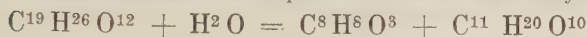
Hélicoside

L'hélicoside est dédoublable en glucose et aldéhyde salicylique (spectre fig. 14, planche III).

Monotropitoside

(Spectre fig. 15, planche III).

Ce glucoside se dédouble par hydrolyse au moyen de la primevérosidase en primevérose et salicylate de méthyle.



Il est formé de l'union d'une molécule de glucose, d'une de xylose et une de salicylate de méthyle.



J'indique dans la suite l'action des rayons ultra-violets sur la solution de salicoside, son hydrolyse en solution sulfurique aqueuse, son hydrolyse par l'émulsine et j'étudie la comparaison des spectres avec ceux des dérivés salicylés.

A titre indicatif j'ai reproduit les recherches déjà effectuées sur l'absorption du salicoside, de l'acide salicylique, et du salicylate de méthyle.

Salicoside: G. Stokes [43]. Hartley et Huttington [28]. Bande entre 2750 et 2570; absorption complète au dessous de 2300.

Vogel, solution dans SO^4H^2 rouge avec une bande dans la région 4861.

Acide salicylique: Hartley [26]. La solution dans l'alcool donne une large bande entre 3324 et 2613. Quand la concentration augmente, la bande se resserre entre 3171 et 2863. Elle disparaît pour la concentration 1/600. Alors une bande faible 2412 à 2313 apparaît.

Salicylate de Méthyle: Hartley et Huttington [28].

Bande entre 3200 et 2740. Après 2550, absorption continue. Aux fortes concentrations, la bande disparaît; il en apparaît une autre vers 2400. Elle est encore sensible à la concentration 1/60.000.

Monotropitose, Hélicoside, Salicylate de méthyle

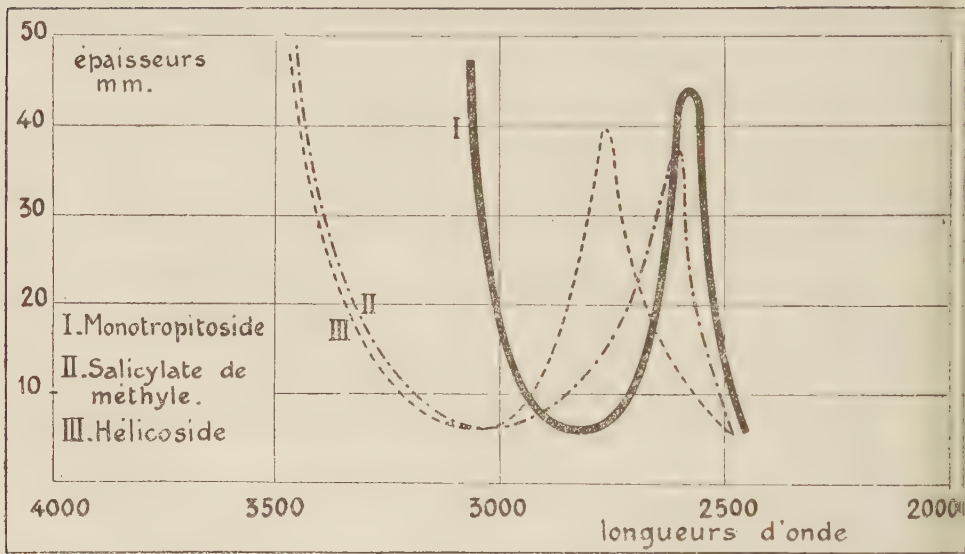


Figure 4

Résultats obtenus

Salicine Schuchardt (Salicoside), (fig. 3), solution à 0 gr. 01 pour 100 cm³ d'eau.

Epaisseurs en mm	Longueurs d'onde limitant les bandes		
11	2685 U. A.		
16	2730	2640	
24	2760	2600	2282
32	2777	2580	2295
40	2780	2565	2312

Salicoside Bridel (fig. 3), solution à 0 gr. 01 pour 100 cm³ d'eau.

6	2660		
8	2710	2615	
16	2770	2580	
24	2793	2555	2285
32	2800	2545	2300
40	2805	2545	2305

Saligénine (alcool salicylique) (fig. 3), solution à 0 gr. 01 pour 100 cm³ d'eau.

6	2700		2355
8	2835	2575	2360
16	2890	2497	2370
24	2902	2460	2375
32	2915	2445	2380
40	2920	2440	2380

Hélicoside (fig. 4), solution à 0 gr. 008 dans 100 cm³ d'eau.

6	3050		2500
8	3165	2960	2605
16	3305	2875	2670
24	3370	2830	2705
32	3410	2800	2735
35	3425	2790	2740

Salicylates de sodium, d'éthyle et de propyle
Aldéhyde salicylique

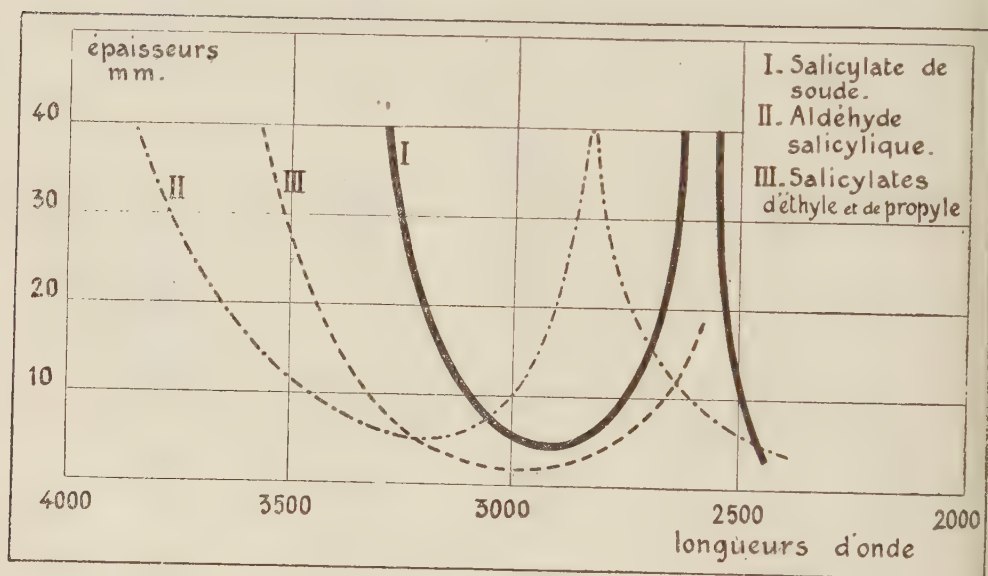


Figure 5

Aldéhyde salicylique (fig. 5).

5	3200		2450
8	3370	3045	2550
16	3580	2925	2700
24	3700	2880	2775
32	3800	2855	2810
40	3850	2845	

Monotropitoside (fig. 4), solution à 0 gr. 021 dans 100 cm³ d'eau.

6	2800		
8	2925	2725	2480
16	3000	2670	2515
24	3035	2645	2540
32	3050	2625	2550
38	3060	2620	2555

Salicylate de méthyle (fig. 4).

6	3000		
8	3140	2900	2500
16	3285	2755	2545
24	3365	2685	2580
32	3405	2635	
40	3445		
48	3460		

Salicylate de sodium (fig. 5), solution à 0 gr. 05 dans 100 cm³ d'eau, (spectre fig. 16, planche IV) solution très fluorescente.

4	2920		2450
8	3080	2775	2495
16	3165	2697	2520
24	3230	2650	2545
32	3270	2630	2555
40	3300	2625	2560

Salicylate de propyle, Salicylate d'éthyle (fig. 5).

2	3000		
8	3300	2700	2580
12		2645	
16	3400		
24	3470		
32	3520		
40	3570		

Picéoside

$C^{14}H^{18}O^7$. Absorption continue, sans bande.

Résultats obtenus pour une solution à 0 gr. 04 dans 100 cc d'eau.

Epaisseurs en mm	Longueur d'onde limite
45	3200
35	3185
25	3150
15	3100
10	3045
5	2995
2	2930

J'ai étudié le produit de dédoublement du Picéoside: le Picéol dont un échantillon m'a aimablement été remis par



M. Rabaté que je m'empresse de remercier [39].

Comme pour le picéoside on ne voit pas de bande mais une absorption continue, déplacée cependant vers le rouge; même avec des solutions de concentration beaucoup plus grandes on n'obtient pas de bande.

Résultats obtenus

pour une solution à 0 gr. 01 dans 100 cm³ d'eau

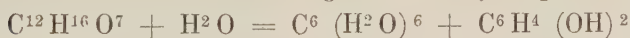
Epaisseurs en mm	Longueur d'onde limite
45	3250
35	3225
25	3195
15	3125
10	3070
5	3005
2	2940

II. — GLUCOSIDES DE DIPHÉNOL

Arbutoside

On l'obtient pur en l'extrayant de l'arbutoside brute du commerce, en traitant celle-ci par une solution alcoolique de potasse. L'arbutoside se dépose en combinaison potassique d'où on la régénère. (Hérissey) [32] (spectre fig. 18 et 19, planche V).

Elle est dédoublable en glucose et hydroquinone.



J'ai examiné l'action des rayons ultra-violets sur deux échantillons: l'un qu'a bien voulu me confier M. le Professeur BRIDEL, l'autre en provenance de la Maison Schuchardt. J'ai étudié également l'hydrolyse de l'arbutoside en solution sulfurique aqueuse et par l'émulsine et fait la comparaison avec l'hydroquinone [6-7].

Les recherches antérieures ont donné les quelques indications suivantes :

Stokes [43]. Bande dans l'ultra-violet sans indication de longueur d'onde.

Vogel. La solution dans SO^4H^2 est jaune verdâtre sans bandes. Dans le réactif de Fröhde (acide sulfurique et acide molybdique) solution violette avec bande dans les régions 5270 — 4500.

Hydroquinone: Soret [41].

Bande vers 2870, puis absorption continue après 2320. Hartley [26].

Bande large entre 3171 et 2568. Par concentration cette bande passe à 2976 — 2863. Absorption continue au-dessous de 2300 (spectre fig. 21, planche VI).

Résultats obtenus

Arbutoside Bridel (fig. 5), solution à 0 gr. 025 dans 100 cm^3 d'eau.

Epaisseurs en mm.	Longueurs d'onde limitant les bandes	
1	2795 U. A.	
5	2890	2685
12	2920	2650
21	2935	2630
32	2940	2620
45	2945	2615

Arbutine Schuchardt (Arbutoside). (fig. 5), solution à 0 gr. 025 dans 100 cm^3 d'eau.

1	2860		2360
5	2915	2645	2375
12	2960	2595	2390
21	2970	2560	2400
32	2980	2540	2415
45	2985	2535	2420

Arbutoside

En haut: hydrolysé par SO^4H^2 à 3 %.

En bas: avant hydrolyse.

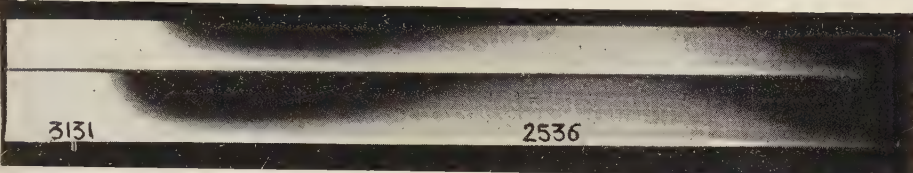


Figure 18

Arbutoside

En haut: irradié.

En bas: non irradié.

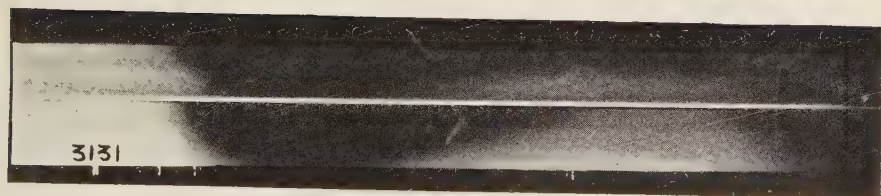


Figure 19

SPECTRES D'ABSORPTION

Daphnéto

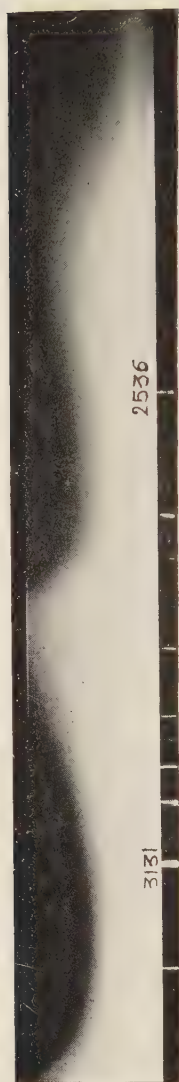


Figure 20

Hydroquinone



Figure 21

Hydroquinone (fig. 6), solution à 0 gr.025 dans 100 cm³ d'eau.

1	2845		
5	2980	2720	2375
12	3030	2665	2390
21	3050	2645	2405
32	3070	2620	2420
45	3075	2615	2430

Pyrocatéchol: L'étude de l'absorption de l'hydroquinone m'a incité à faire celle de son isomère le pyrocatéchol C⁶H⁴(OH)² (1-4).

Ce produit (point de fusion 169°) a donné pour une solution à 0 gr.025 pour 100 cm³ d'alcool les résultats suivants:

2		2700	
5		2565	2835
10	2300	2535	2860
15	2340	2505	2875
20	2355	2480	2880
30	2360	2465	2890
40	2365	2450	2900

La comparaison des résultats de ces deux diphénoles est indiqué ci-après :

	Maximum	Minimum
Hydroquinone	2895-2900	2505-2510
Pyrocatéchol	2710-2715	2385-2390
Déplacement	120	120

Klingstedt [33] a étudié les spectres d'absorption de ces deux corps en solution dans l'hexane. Sur ces spectres on retrouve les trois bandes du phénol décalées vers le rouge.

	Maximum		
Hydroquinone	3022	2936	2876
Pyrocatéchol	2832	2746	2686
	190	190	190

Arbutosides et Hydroquinone

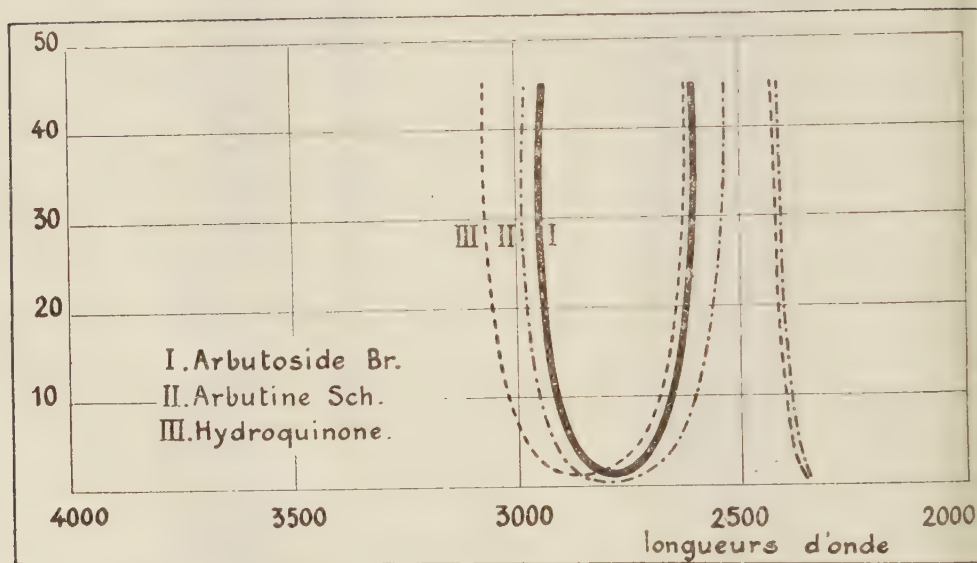
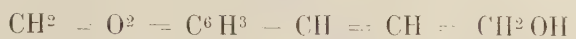


Figure 6

J'ai eu aussi l'occasion d'étudier l'éther méthylénique de la dioxystyrone ou cubébol



Ce corps a des rapports avec le pyrocatéchol au point de vue absorption par les rayons ultra-violets. Le spectre d'absorption d'une solution à 0 gr. 025 pour 100 d'alcool est caractérisé par une bande intense et une absorption continue.

Résultats pour le cubébol

Epaisseurs en mm	Longueurs d'onde		
2		2860	
5	2360	2695	2955
10	2465	2625	3000
15	2510	2570	3030
20	2525	2540	3040
30			3050
40			3055

Le maximum de la bande d'absorption du cubébol se trouve vers 2845, le minimum avec l'absorption continue se trouvant vers 2530. Pour le pyrocatéchol le maximum est vers 2710-2715 et le minimum vers 2385-2390.

	Maximum	Minimum
Cubébol	2845	2530
Pyrocatéchol	2710-2715	2385-2390
Déplacements	135-130	145-140
	vers le rouge	vers le rouge

Le spectre du cubébol est donc très semblable à celui du pyrocatéchol, qui serait décalé de 130-140 unités vers le côté des grandes longueurs d'onde.

Daphnoside et Daphnétol

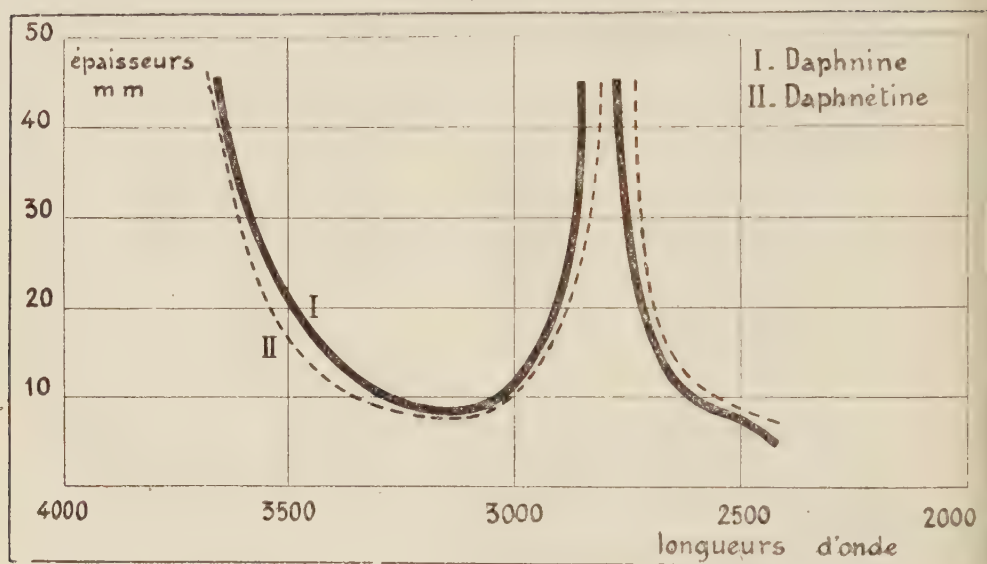


Figure 7

En comparant les constantes du cubébol à celles de l'hydroquinone on a

Cubébol	2845	2530
Hydroquinone	2895-2900	2505-2510
Déplacements	50-55	20-25
	vers le violet	vers le rouge

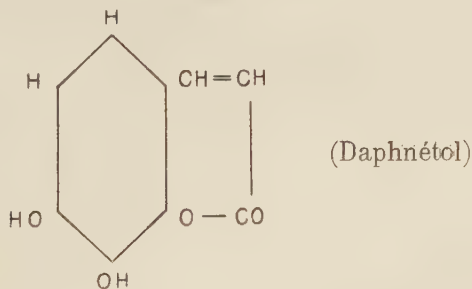
on se rend compte que le déplacement des bandes de l'hydroquinone d'une quantité constante vers le rouge ou le violet ne conduit pas au spectre du cubébol comme le fait le déplacement du spectre du pyrocatechol.

On peut conclure qu'au point de vue absorption le cubébol se rapproche plutôt du pyrocatechol que de l'hydroquinone ce qui est conforme à l'identification chimique du cubébol.

III. — GLUCOSIDES DE TRIPHÉNOL

Daphnoside Esculoside

Le daphnoside se dédouble en glucose et daphnétole



L'esculoside est un isomère du daphnoside. La daphnétole est une dioxycoumarine isomère de l'esculétol qui provient du dédoublement de l'esculoside par l'émulsine ou les acides étendus.

Phloridzосide, Phlorétol, Phloroglucinol

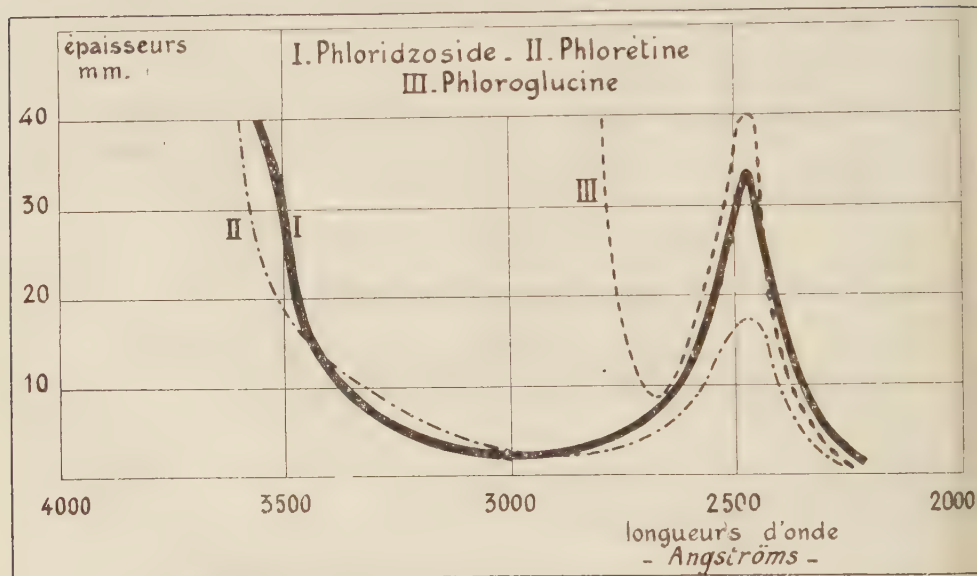


Figure 8

Esculoside: Recherches antérieures :

Nichols et Merrit [38]. Une bande de 4800 à 3400.

Schmidt: Wiedemanns Annalen [40]. Une bande de 4100 à 2570 avec maximum vers 3610. Après 2570 absorption croissante.

Daphnétol Schuchardt: (spectre fig. 20, planche VI).

Solution à 0 gr. 0002 pour 100 cm³ d'alcool.

Epaisseurs en mm Longueurs d'onde limitant les bandes

Daphnoside (fig. 7).

5			2426
8	3100 U. A.		2500
12	3360	2970	2645
21	3500	2895	2715
32	3605	2860	2745
45	3660	2842	2767

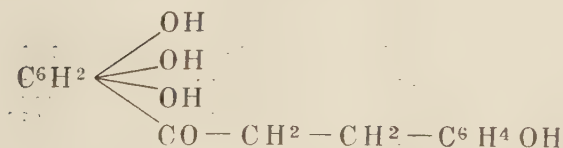
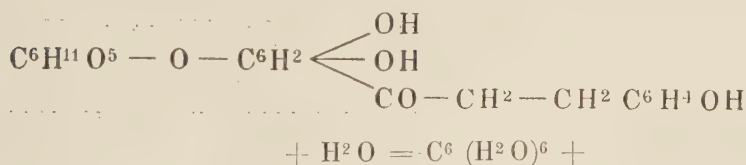
Daphnétol (fig. 7).

8	3150		
12	3400	2950	2600
21	3550	2870	2695
32	3610	2830	2715
45	3660	2805	2735

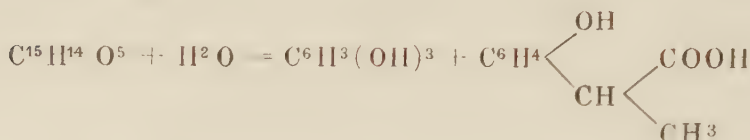
Phloridzoxide

(spectre fig. 22, planche VII).

Ce glucoside se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et phlorétol (spectre fig. 23, planche VII).



Il n'est pas décomposé par l'émulsine. Le produit de dédoublement phlorétol s'hydrolyse lui aussi pour donner le phloroglucinol et l'acide phlorétique.



J'ai étudié deux échantillons, l'un de M. le Professeur BRIDEL, l'autre de la Maison Schuchardt et j'ai comparé entre eux les spectres de ces deux corps qui avaient déjà été l'objet des recherches ci-après :

Phloridzine: Stokes [43]. Solutions dans SO^4H^2 et NH^3 sans déterminations précises.

Hartley et Hutington [28]. Bande forte de 3300 à 2570. Absorption continue à partir de 2320. La bande caractéristique reste à partir de la concentration 1/50.000.

Vogel. Solution dans SO^4H^2 jaune sans absorption caractéristique. Dans le réactif de Fröhde, coloration bleue avec une ligne vers la raie D (5890) et une bande en F (4860).

Phloroglucinol: Hartley, Dobbie, Lauder [27].

Une bande entre 2748 et 2573. Absorption continue au-dessous de 2500.

Phloridzozide (fig. 8), solution à 0 gr. 008 dans 100 cm^3 d'alcool à 96°.

Epaisseurs en mm	Longueurs d'onde limitant les bandes		
2	3000 U. A.		
8	3355	2645	2355
16	3450	2565	2405
24	3500	2520	2435
32	3515	2485	2460
40	3565		

Amygdalosite, Benzaldéhydcyanhydrine Aldéhyde benzoïque

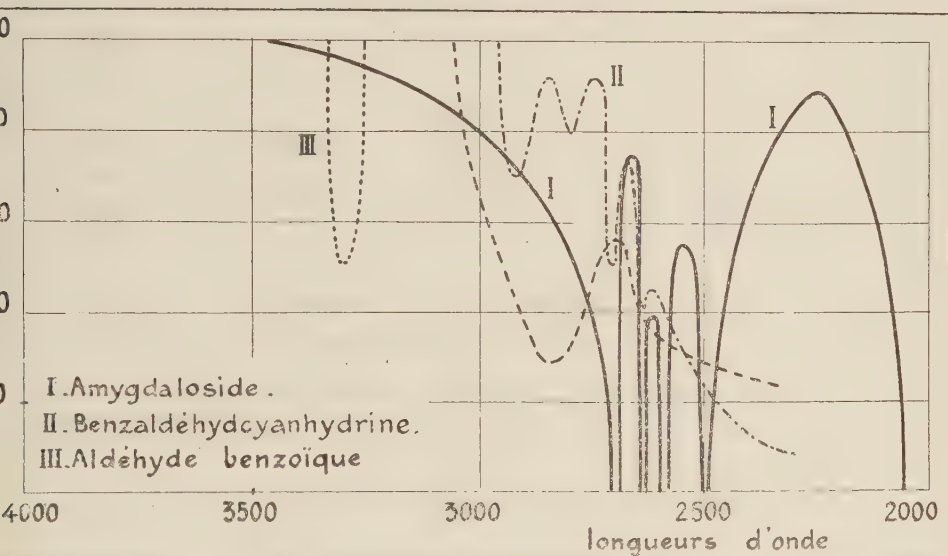


Figure 9

Phlorétol (fig. 8), solution à 0 gr. 008 dans 100 cm³ d'alcool à 96°.

2	2875		2300
8	3250	2595	2395
16	3460	2505	2435
24	3550		
32	3580		
40	3600		

Phloroglucinol (fig. 8), solution à 0 gr. 0005 dans 100 cm³ d'eau.

2			2300
8			2370
11	2675		
16	2730	2600	2415
24	2770	2550	2440
32	2782	2520	2450
40	2785	2480	2460

IV. — GLUCOSIDE D'ALCOOL SECONDAIRE

Amygdalosite

Ce glucoside se dédouble en aldéhyde benzoïque, acide cyanhydrique et glucose (spectre fig. 24, planche VIII). (Point de fusion 200°).



Résultats obtenus (fig. 9)

Solution à 0 gr. 05 pour 100 d'eau.

mm									
45	3175	U. A.							2350
40	3020								
35			2665					2330	2280
30	2845	2690	2650						
25							2550	2415	2105
20	2755	2690	2652		2615	2577	2512	2460	
12	2725							2485	
5	2705	2685	2650	2635	2600	2580	2505	2495	

Benzaldéhydecyanhydrine. — Ce corps $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CN} \end{cases}$

résulte de la condensation de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque (spectre fig. 25, planche VIII).

Résultats obtenus (fig. 9)

m/m			
50	2955 (m)		
46		2845 (m)	2750 (m)
40		2800 (m)	
36			2675 (m)
35	2920 (m)		
25		2705 (m)	
22			2620 (m)
20			2645 (m)

V. — GLUCOSIDES NON DÉTERMINÉS EXACTEMENT

Gentiopicroside

Ce corps $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}^9$ se dédouble sous l'influence de l'émulsine en gentiogénol $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$ et glucose.

Il présente une absorption continue, sans bande.

Résultats obtenus pour une solution à 0.005 gr.

dans 100 cc. alcool

Epaisseurs en mm	Longueur d'onde limite
50	3125 U. A.
40	3115
31	3095
24	3050
17	2995
10	2930
5	2850
2	2730

Monotropéoside

A côté du monotropitoside découvert et étudié par M. le Professeur BRIDEL [9-10], il existe dans le *Monotropa Hypopitys* un glucoside hydrolysable par l'émulsine, le monotropéoside découvert par le même auteur [11-12].

Il m'a semblé intéressant de photographier sur une même plaque les spectres des solutions des deux glucosides trouvés dans le *Monotropa Hypopitys* (spectre fig. 15, planche III).

Les solutions ont été faites à la même concentration 0 gr. 105 dans 50 cm³ d'eau qu'on a dilué à 10 % pour l'observation.

Les spectres sont nettement différents: pour le monotropitoside on obtient une bande intense alors que le monotropéoside a une absorption continue dans l'extrême ultra-violet.

Monotropéoside, solution à 0 gr. 021 dans 100 cm³ d'eau.

5 mm	2530 U. A.
10	2560
20	2610
30	2640
40	2670
50	2685

Méliatoside

Ce glucoside étudié par M. le Professeur BRIDEL est hydrolysable par l'émulsine. Il est très lentement hydrolysé par l'acide sulfurique au bain-marie bouillant. Il donne du glucose et un corps se colorant en bleu. [13-14]



J'ai fait une solution de 0 gr. 01 pour 20 cm³ d'alcool. J'ai pris 2 cm³ de cette solution qu'on a complété à 20 cm³ avec de l'alcool pur.

Je n'ai pas observé de bandes d'absorption mais une absorption continue dans l'ultra-violet moyen:

Epaisseurs en mm	Longueur d'onde limite
5	2525 U.A.
10	2595
20	2630
30	2670
40	2700
50	2730

Le produit de dédoublement ne donne aucune absorption caractéristique.

Aucuboside

Ce glucoside a été isolé par BOURQUELOT ET HERISSEY [8] ; par hydrolyse il donne un glucose et un corps qui devient noir et qui n'a pu être déterminé.



Il m'a paru intéressant d'étudier le spectre de ce glucoside. Deux essais ont été faits, 1° une solution au titre de 0 gr. 01 dans 20 cm³ d'alcool n'a pas montré de bandes mais une absorption continue très faible dans l'ultra-violet; 2° cette solution diluée à 10 % ne présente aucune absorption même dans l'ultra-violet lointain.

Voici les limites d'absorption observées dans le premier cas :

Epaisseurs en mm	Longueurs d'onde limites
5 mm	2340 U.A.
10	2360
20	2380
30	2420
40	2470
50	2515

L'étude du produit obtenu après dédoublement ne donne aucune absorption caractéristique et je n'ai donc pu obtenir aucun renseignement sur sa composition et sa formule développée.

Hydrolyse en solutions sulfuriques aqueuses

Quand on chauffe à 100° une solution de salicoside ou d'arbutoside dans l'eau acidulée à 3 % d'acide sulfurique, on hydrolyse facilement ces corps. J'ai cherché à montrer cette transformation des glucosides au moyen de la spectrographie.

Avant de commencer cette étude je me suis tout d'abord assuré des possibilités d'absorption du liquide acidulé. Cette solution est transparente dans la région spectrale où se trouvent les absorptions caractéristiques des glucosides ou de leurs produits de dédoublement. L'enregistrement du spectre d'absorption de la solution d'acide sulfurique à 3 % pour les épaisseurs comprises entre 50 mm et zéro n'a indiqué aucune bande d'absorption et l'absorption continue ne se produit dans l'extrême ultra-violet que dans une région plus éloignée où les glucosides eux-mêmes sont absorbants.

Essai sur le salicoside. — J'ai fait dissoudre 0 gr. 05 de salicoside dans 50 cm³ d'un mélange de 3 gr. d'SO⁴H² pur dans 100 gr. d'eau distillée. La moitié de cette solution a été conservée à 15°, l'autre moitié a été chauffée au bain-marie à 100° dans un tube de verre Pyrex.

Après avoir dilué les deux parties de la solution à 10 %, j'ai enregistré leur spectre sur une même plaque, sous les mêmes épaisseurs de liquide.

La différence entre les deux spectres (fig. 10 et 11, planche I) est très nette. Sur l'un, on retrouve le spectre du salicoside pur et sur celui de la solution hydrolysée on a le spectre de l'aldéhyde salicylique. Ce spectre ne paraît pas brouillé par celui du salicoside ce qui indiquerait que l'hydrolyse serait totale.

Les mêmes expériences refaites avec une solution de salicoside dans l'eau acidulée à 1/1000 d' SO^4H^2 ont donné après hydrolyse dans les mêmes conditions deux spectres. Leur différence est moins nettement marquée que précédemment. L'hydrolyse du salicoside a donc commencé mais elle est loin d'être aussi complète que celle de la solution dans l'eau acidulée à 3 %.

Essai sur l'arbutoside. — Les essais ont été faits sur des solutions de ce glucoside obtenues dans les mêmes conditions que celles de salicoside, avant et après chauffage au bain-marie à 100°.

Comme pour le salicoside, j'ai observé un déplacement de la bande d'absorption de l'arbutoside après le chauffage au bain-marie.

Une nouvelle série d'essais avec une solution d'arbutoside dans de l'eau acidulée à 1/1000, n'a montré aucune trace de transformation après chauffage à 100°. De ces deux résultats il est permis de conclure que l'hydrolyse des solutions d'arbutoside est beaucoup moins rapide et moins complète que celle des solutions de salicoside. (spectre fig. 18, planche V).

Hydrolyse par l'Emulsine

La méthode spectrographique a été aussi appliquée à l'étude du dédoublement des glucosides par hydrolyse en présence de l'émulsine. Les conditions expérimentales indiquées par BOURQUELOT ET BRIDEL [5] ont été reprises et appliquées au salicoside.

A une solution de 1^{er} gr. de salicoside pour 100 d'alcool j'ai ajouté 0 gr. 20 d'émulsine en poudre et placé le tout à 18°.

La rotation polarimétrique de cette solution pour un tube de 20 cm est 1°18' au moment de la préparation; le sixième jour la rotation est devenue + 33'. Elle correspond à l'hydrolyse de 94,87 % de salicoside.

J'ai fait le spectre d'absorption de la solution primitive qui a une fluorescence bleue très intense sous l'arc à mercure. Le spectre présente une très forte bande d'absorption qui masque complètement celle du salicoside.

L'essai fait avec une solution d'émulsine pure à 0 gr. 2 pour 100 gr. d'alcool donne la même bande que l'on retrouve encore très intense pour une dilution de 0 gr. 05 pour 100 gr. d'alcool et rend impossible l'emploi de la spectrographie pour l'étude de l'hydrolyse par l'émulsine.

Emulsine

Epaisseurs	Limites des bandes		
10 mm	2710	3400	3680
20	2720	3320	3785
30	2745	3250	3860
40	2765	3175	3915
50	2805	3080	3995

SPECTRES D'ABSORPTION

Phloridzozide

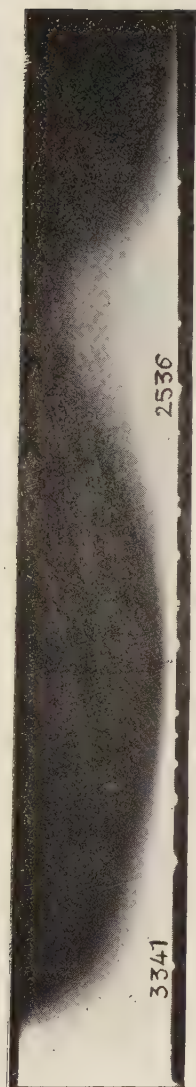


Figure 22

Phlorétol



Figure 23

SPECTRES D'ABSORPTION

Amygdalosite

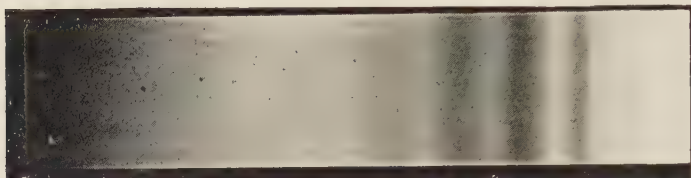


Figure 24

Benzaldéhydcyanhydrine

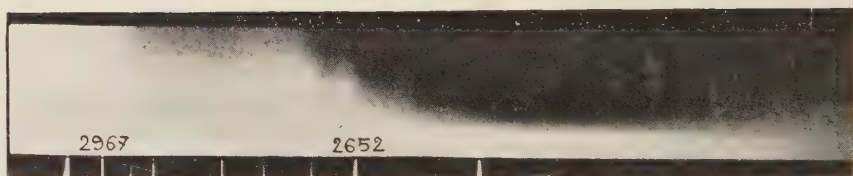


Figure 25

Essais après irradiations

Mac Lenan et Miss F.-M. Cale [35] ont signalé que les solutions d'esculoside subissaient une transformation sous l'action des rayons ultra-violet.

Les solutions fluorescentes d'esculoside ont une large bande d'absorption dans l'extrême violet et une autre large bande avec maximum d'absorption au voisinage de 3400 U. A. Dans le spectre d'absorption des solutions d'esculoside transformée, la large bande de maximum 3400 a disparu. Quand l'exposition à l'ultra-violet est prolongée, les solutions d'esculoside qui sont légèrement colorées, donnent un liquide de teinte ambrée qui n'est plus fluorescent.

Dreyer et Hansen ont observé également un dédoublement de la saponine et de la cyclamine après irradiation [20].

Lesure signale que des solutions d'aucuboside et de gentiopicroside à 1/100^e irradiées ne présentent aucune variation de teinte ni de déviation polarimétrique après trente minutes d'irradiation [36].

Après trois heures, les solutions sont altérées. L'auteur signale que la solution d'aucuboside s'est colorée et il en conclut que l'irradiation a produit :

1^o) une hydrolyse du glucoside

2^o) une oxydation de l'un des produits de cette hydrolyse mais cela sans différence au polarimètre [37].

J'ai cherché à voir quelle serait l'action des rayons ultra-violet sur les solutions de salicoside et d'arbutoside.

J'ai fait des solutions aqueuses de ces glucosides à 0 gr. 10 pour 100 cm³ d'eau. Une moitié a été conservée à l'obscurité. L'autre partie a été placée à 20 centimètres d'un arc au mercure en quartz de George (régime normal) [22] dans une

petite coupelle (plongée dans une cuvette d'eau renouvelée qui maintient la température constante de la solution) sous une épaisseur de 20 mm. L'irradiation a duré cinq heures. Après une heure la solution d'arbutoside prend une teinte jaune; au bout de 2 h, 30 il semble être apparu une fluorescence bleue dans celle-ci. Après cinq heures, la coloration est devenue brunâtre. Par contre, la solution de salicoside reste incolore.

Les solutions irradiées et non irradiées ont ensuite été diluées 20 cm de solution pour 80 cm d'eau et les enregistrements ont été faits de façon continue pendant l'écoulement de façon que les deux spectres d'absorption se trouvent exactement l'un au-dessous de l'autre pour permettre une comparaison facile. Il ne semble pas y avoir eu apparition d'un corps nouveau dans les solutions irradiées ou tout au moins en quantité suffisante pour être décelée par la spectrographie. Les spectres d'absorption des solutions irradiées ou non n'indiquent aucune différence. Peut-être le brunissement de la solution d'arbutoside pourrait-il s'expliquer par une oxydation d'un peu d'hydroquinone libérée, ce qui impliquerait une faible hydrolyse du glucoside en solution aqueuse mais en tous cas la quantité du produit de dédoublement serait extrêmement faible puisque comme nous le disions plus haut, elle ne peut-être décelée par spectrographie.

(Spectres fig. 12, planche II et fig. 19, planche V).

(Spectre fig. 14, planche III).

Résumé et Conclusions

Les mesures de l'absorption des radiations ultra-violettes par les glucosides et leurs produits de dédoublement sont possibles tant que les solutions de ces produits ne restent pas en contact prolongé avec les radiations ultra-violettes actives.

Dans mes expériences, cette durée de contact ne dépassait pas une vingtaine de minutes, temps pendant lequel il ne se produit pas de décomposition.

J'ai étudié quelques glucosides très purs dont la composition chimique bien établie rendait les comparaisons faciles.

De l'ensemble des résultats numériques obtenus, il est maintenant permis de déduire les positions des maxima d'absorption dans le spectre ultra-violet: ce sont les variations de ces positions qui entrent en ligne de compte quand on compare les divers corps entre eux.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Glucosides de Monophénol

<i>Salicoside</i>	Maximum d'absorption:	2660 U.A	Bande
	Minimum	: 2420	étroite
<i>Saligénine</i>	Maximum	: 2700	Bande
	Minimum	: 2410	large

<i>Hélicoside</i>	Maximum	: 3075	Bande
	Minimum	: 2770	large
<i>Aldéhyde salicylique</i>	Maximum	: 3200	Bande
	Minimum	: 2835	très large
<i>Monotropitoside</i>	Maximum	: 2830	Bande
	Minimum	: 2590	étroite
<i>Salicylate de méthyle</i>	Maximum	: 3020	Bande
	Minimum	: 2630	très large
<i>Salicylate de sodium</i>	Maximum	: 2925	Bande
	Minimum	: 2590	large
<i>Salicylates d'éthyle et de propyle</i>	Maximum	: 2975	Bande
	Minimum	: 2620	très large

Glucosides de Diphénot

<i>Arbutoside</i>	Maximum d'absorption:	2785	Bande
	Minimum	: 2470	étroite
<i>Hydroquinone</i>	Maximum	: 2840	Bande
	Minimum	: 2520	large

Glucosides de Triphénol

<i>Daphnoside</i>	Maximum	: 3130	Bande
	Minimum	: 2800	large
<i>Daphnétol</i>	Maximum	: 3160	Bande
	Minimum	: 2770	large

<i>Phloridzotide</i>	Maximum	vers: 3000	Bande
	Minimum	: 2475	très large
<i>Phlorétol</i>	Maximum	: 2875	Bande
	Minimum	: 2460	très large
<i>Phloroglucinol</i>	Maximum	: 2660	Bande
	Minimum	: 2470	étroite

II. — Chacun des corps étudiés présente au moins une bande d'absorption qui lui est propre et qui se définit facilement. La différence entre les positions des bandes de deux corps chimiquement voisins est toujours supérieure aux erreurs de mesure possibles (pour les corps étudiés).

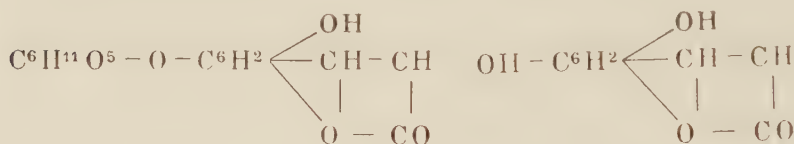
Cette propriété des glucosides est extrêmement importante pour les applications pratiques que l'on peut faire de la spectrographie, dans les cas où l'analyse chimique est insuffisante.

J'ai employé ce moyen de discrimination pour l'étude de solutions de glucosides ayant subi un traitement (hydrolyse; irradiation). Les résultats les plus intéressants se rapportent à l'hydrolyse de ces composés en milieu sulfurique. On se servait du polarimètre pour cette étude; la spectrographie étend, ce me semble, le domaine de sensibilité. Appliquée à des solutions d'arbutoside et de salicoside, la méthode a permis de constater l'hydrolyse au moyen d'une solution sulfurique beaucoup plus diluée que celle employée d'ordinaire.

La polarimétrie renseigne sur la proportion de substance active qui se détruit ou se forme. La spectrographie telle que nous l'avons pratiquée ne permet pas cette évaluation.

D'autres essais faits sur des corps dont le produit de dédoublement n'est pas connu, n'ont donné aucun résultat intéressant, aucune bande nouvelle n'est apparue après hydrolyse. Peut-on déduire de là que le glucoside en question et son produit de dédoublement sont extrêmement peu différents au point de vue constitution? Peut-être, si on remarque, par exemple, que tous les alcools ou polyalcools à chaîne linéaire ont la même absorption.

Ainsi deux corps étudiés, le daphnoside et la daphnétole ont des spectres d'absorption très voisins.



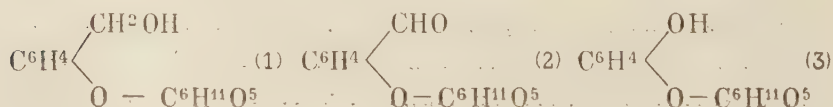
Daphnoside

Daphnétole

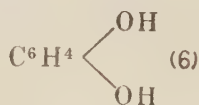
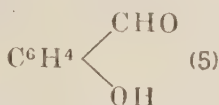
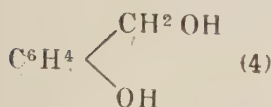
On y retrouve en même place les groupes oxhydryle et carbonyle, les mêmes groupements CH et un atome d'O en liaison avec les mêmes groupements CH et CO.

III. — Les spectres d'absorption du salicoside (1), de l'hélicoside (2) et de l'arbutoside (3) ont des bandes plus étroites et placées plus loin dans l'ultra-violet que celles de leurs produits de dédoublement — saligénine (4), aldéhyde salicylique (5) et hydroquinone (6).

Ces trois glucosides ont du reste des constitutions chimiques voisines. Le groupement fonctionnel « alcool primaire » du premier a été remplacé chez le second par un groupe « aldéhyde » et chez le troisième par un groupe « oxhydryle ».



La même différence au point de vue fonction chimique existe entre leurs produits de dédoublement: saligénine, aldéhyde salicylique et hydroquinone.



On voit que quand on passe de l'alcool $\text{R} - \text{CH}^2\text{OH}$ à l'aldéhyde $\text{R} - \text{CHO}$, la bande d'absorption se déplace vers le rouge. Fait conforme à ce qui existe pour l'alcool et l'aldéhyde éthyliques: cet alcool est transparent dans l'ultra-violet jusqu'à 2200 U. A. environ — l'aldéhyde a des bandes et l'acétone en possède plus encore.

Quand on passe du groupe « alcool primaire » $\text{R} - \text{CH}^2\text{OH}$ au groupement « oxhydryle » $\text{R} - \text{OH}$ la bande est déplacée également vers les grandes longueurs d'onde.

Mais si on remplace la fonction « alcool primaire » $\text{R} - \text{CH}^2\text{OH}$ par un groupement « cétonique » $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^3$ (Picéoside) on constate qu'il n'y a plus de bande mais une absorption continue.

En poussant les comparaisons entre deux autres corps étudiés: phloridzose et daphnose, on peut remarquer aussi que le premier qui a une chaîne beaucoup plus longue que le second et un noyau benzénique supplémentaire a une bande située beaucoup plus loin dans l'ultra-violet. Propriété qui se retrouve dans leurs produits de dédoublement: Phlorétol et Daphnétol. Mais toujours la bande d'absorption du produit de dédoublement se trouve placée entre celle du glucoside et celle du produit de décomposition.

En résumé, les résultats numériques obtenus permettent la détermination qualitative, l'identification et la recherche des glucosides et des composés voisins étudiés. Ils rendent possible la vérification de la pureté de ces corps. Le taux des dilutions employées indique la grande sensibilité de la méthode. Enfin cette étude confirme, pour des corps à formules complexes, la relation qui existe entre la constitution chimique d'un corps et son pouvoir d'absorption des rayons ultra-violets.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de Thèse,
BOUGAULT.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ANDANT. — Etude des alcaloïdes. (Th. Doct. Univ. Paris 1929).
2. ANDANT. — Dispositif automatique pour l'étude de l'absorption ultra-violette des liquides.
(*Rev. Opt.* 1930. **9**. 316).
3. BIANCANI. — Les rayons ultra-violets. 1 vol. Paris.
(Gauthier Villars, Editeur). 1930.
4. BIELECKI et V. HENRI. — Etudes de Photochimie.
(*Ber. chem. Ges.* 1913. **46**. 3627).
5. BOURQUELOT et BRIDEL. — Action de l'émulsine sur la salicine en milieu alcoolique.
(*C. R.* 1912. **154**. 944).
6. BOURQUELOT et M^{lle} FICHTENHOLZ. — Sur l'arbutine et quelques-uns de ses dérivés.
(*J. P. C.* 1908. **27**. 421).
7. BOURQUELOT et M^{lle} FICHTENHOLZ. — Arbutine et méthylarbutine.
(*J. P. C.* 1910. **2**. 62 et 104).
8. BOURQUELOT et HERISSEY. —
(*J. P. C.* 1905. **21**. 461).
9. BRIDEL. — Etude biochimique de la composition du *Monotropa hypopitys*.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1923. **5**. 722).
10. BRIDEL. — Etude biochimique de la composition du *Monotropa hypopitys*.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1923. **5**. 918).
11. BRIDEL. — Sur l'hydrolyse fermentaire du monotropitoside.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1925. **7**. 52).

12. BRIDEL. — La propriété et la composition du monotropitoside.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1925. **7**. p. 966).
13. BRIDEL. — La méliatine nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine, retiré du Trèfle d'Eau.
(*C. R.* 1911. **152**. 1694).
14. BRIDEL. — Sur la méliatine, glucoside nouveau retiré du Trèfle d'Eau.
(*J. P. C.* 1911. (7) **4**. 49-97 et 161).
15. BRUSTIER. — Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons U. V. par les alcaloïdes et les glucosides.
(Thèse Toulouse 1926).
16. CASTILLÉ et V. HENRI. — Méthode de purification des solvants organiques. (Alcool Ether Hexane).
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1924. **6**. 299).
17. CHALONGE et LAMBREY. — Sur le spectre continu de l'hydrogène.
(*Rev. Opt.* 1929. **8**. 332).
18. DHÉRE. — Spectres d'abs. ult. violet des purines.
(*C. R.* 1905. **141**. 719).
19. DHÉRE. — Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultra-violets.
(Fribourg, 1923. 123).
20. DREYER et HANSEN. — Etude de l'irradiation.
(*C. R.* 1907. 564).
21. FABRE et SIMONNET. — L'irradiation des stérols, etc...
(*J. P. C.* 1928. **8**. 489).
22. FABRE. — Contribution à l'étude de l'application du phénomène de fluorescence en chimie biologique.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1925. **7**. 1024).
23. GOMPEL et HENRI. — Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes du groupe de l'atropine.
(*C. R.* 1913. **156**. 1541).

24. GOMPEL et HENRI. — Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violetes par les alcaloïdes du groupe de la morphine.
(*C. R.* 1913. **157**. 1422).
25. HARTLEY. — The absorption spectra of alcaloïds.
(*Phil. Trans. R. Soc. London.* 1885. **175**. 471).
26. HARTLEY.
(*Trans. Chem. Soc.* 1888. **53**. 641).
27. HARTLEY, DOBBIE et LAUDER.
(*Trans. Chem. Soc.* 1902. **81**. 1929).
28. HARTLEY et HUTTINGTON. — Researches on the action of organic substances on the ultra-violet rays of spectrum.
(*Phil. Trans. R. Soc. London.* 1879. **170**. 257).
29. HENRI (Victor). — Etudes de Photochimie.
(Paris 1919).
30. HENRI (Victor). — Methode der quantitativen Messung der absorption im Ultra-Violetten.
(*Physik Ztschr.* 1913. **14**. 515).
31. HENRI (Victor). — Eine einfache Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Spektrums im Ultraviolett.
(*Physik Ztschr.* 1913. **14**. 516).
32. HERISSEY. — Préparation de l'Arbutine vraie.
(*J. P. C.* 1910. (7). **2**. 248).
33. KLINGSTEDT. — Spectres d'absorption ultraviolets des diphénols.
(*C. R.* 1922. **175**. 365).
34. DE LAET. — L'identification des alcaloïdes par spectrographie.
(*Ann. Méd. lég. et crim.* 1921, 148).
35. MAC LENAN et Miss F. M. CALE.
(*Proceed of the Roy. Soc.* 1922. **102**. 256).
36. LESURE. — Action des rayons ultra-violetes sur certaines solutions employées en Pharmacie.
(*J. P. C.* 1910. (7) **7**. 562).

37. LESURE. — Action prolongée des rayons ultra-violet sur certains corps gras, glucosides, alcaloïdes et phénols.
(*J. P. C.* 1910 (7) **1**. 576).
38. NICHOLS et MERRITT.
(*Phys. Review.* 1904, 1918).
39. RABATÉ. — Sur la constitution de l'améliaroside. Son identité avec le Picéoside.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1930. **12**. 146).
40. SCHMIDT.
Wiedemanns Annalen. 1896. **58**. 103.
41. SORET. — *Arch. Sc. phys. et nat.* 1883. **10**. 429.
42. P. STEINER. — Etude spectrographique des alcaloïdes.
(*Bull. Soc. Chim. biol.* 1924. **6**. 231).
43. STOKES.
(*Phil. Trans.* 1862. **152**. 599 à 619).
44. TOMOKICHI TASAKI. — Absorption spectra of...
(*J. Chem. Soc. Jap.* 1926. **47**. 234, 299, 432, 481).
-

TABLE DES DOCUMENTS

FIGURES	PAGES
1 Schéma d'installation	30

Courbes

2 Écoulement d'eau distillée	32
3 Salicosides et saligénine	44
4 Monotropitose, Hélicoside et Salicylate de Méthyle.	46
5 Aldéhyde salicylique, salicylates de sodium, d'éthyle et de propyle	48
6 Arbutosides et hydroquinone	56
7 Daphnoside et daphnétole	58
8 Phloridzose, phlorétole et phloroglucine	60
9 Amygdalose, Benzaldéhydecyanhydrine et aldé- hyde benzoïque	63

Spectres d'absorption

	PLANCHES	PAGES
10 Salicoside avant et après hydrolyse par SO^4H^2 à 3 %.	I. . .	17
11 Salicoside avant et après hydrolyse par SO^4H^2 à 1 %	I. . .	17
12 Salicoside avant et après irradiation	II. . .	18
13 Saligénine	II. . .	18

FIGURES	PLANCHES	PAGES
14 Hélicoside avant et après irradiation	III. . .	35
15 Monotropitoside et Monotropéoside	III. . .	35
16 Salicylate de sodium	IV. . .	36
17 Inosite	IV. . .	36
18 Arbutoside avant et après hydrolysé	V. . .	53
19 Arbutoside avant et après irradiation	V. . .	53
20 Daphnétole	VI. . .	54
21 Hydroquinone	VI. . .	54
22 Phloridzose	VII. . .	71
23 Phlorétole	VII. . .	71
24 Amygdalose	VIII. . .	72
25 Benzaldéhydecyanhydrine	VIII. . .	72

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
Introduction	7

PREMIERE PARTIE

Généralités sur l'absorption ultra-violette

I. — Etude qualitative et quantitative de l'absorption	9
II. — Lois de l'absorption ultra-violette	16
III. — Relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique	20
IV. — Sources de lumière ultra-violette	25

DEUXIEME PARTIE

Appareils utilisés et méthodes employées

I. — Appareils	29
II. — Dispositif d'enregistrement de l'absorption	33

TROISIEME PARTIE

Résultats des Recherches

I. — Glucosides étudiés	42
II. — Salicoside	43
III. — Hélicoside	45
IV. — Monotropitoside	45
V. — Picéoside	50
VI. — Arbutoside	51
VII. — Daphnoside	59

	PAGES
VIII. — Phloridzoside	61
IX. — Amygdaloside	64
X. — Gentiopicroside	65
XI. — Monotropéoside	66
XII. — Méliatoside	66
XIII. — Aucuboside	67
XIV. — Hydrolyse en solutions sulfuriques aqueuses .	68
XV. — Hydrolyse par l'émulsine	70
XVI. — Essais après irradiation	73
Résumé et conclusions	75
Index bibliographique	81
Table des documents	85
Table des matières	87



